

Numéro d'ordre : 4163

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE des Sciences de la Vie et de la Santé

par Igor CHICIUC

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

OPTION : Œnologie

ETUDE DES PARAMETRES AFFECTANT LE TRANSFERT D'OXYGENE DANS LES VINS

Soutenue le 7 décembre 2010

Devant le jury composé de :

Denis DUBOURDIEU

Gilles HEBRARD

Carne GÜELL

Vincent FARINES

Audrey DEVATINE

Martine MIETTON-PEUCHOT

Professeur, Université Bordeaux 2

Professeur, INSA de Toulouse

Professeur, Universitat Rovira i Virgili, Taragona

Maître de Conférences, Université Montpellier I

Ingénieur de Recherche, Université Bordeaux 2

Professeur, Université Bordeaux 2

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directrice

A mes parents avec toute mon affection et ma reconnaissance

Remerciements

Je tiens à remercier Madame Martine MIETTON-PEUCHOT, Professeur responsable de l'Equipe Génie des Procédés et Environnement de l'UMR 1219 œnologie pour son encadrement tout au long de cette thèse et pour toute l'aide qu'elle m'a apportée durant ces travaux. Je la remercie également pour sa gentillesse, sa disponibilité, son implication et sa vigilance. Ses qualités humaines et son savoir vivre contribuent à faire de l'équipe un lieu si particulier.

J'adresse mes remerciements à Madame Audrey DEVATINE, Ingénieur de Recherche, qui a également supervisé ces travaux et qui a toujours été à mes côtés pour m'aider dans l'avancement de ma recherche.

Je remercie également :

Madame Carme GÜELL, Professeur à l'Universitat Rovira i Virgili de Taragone et Monsieur Gilles HEBRARD, Professeur à l'INSA de Toulouse, qui ont accepté d'être les rapporteurs de mes travaux. Je suis très honoré de leur présence dans ce jury, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Monsieur Denis DUBOURDIEU, Professeur à l'Université Bordeaux 2, pour sa participation au jury de ma soutenance de Thèse. Je suis honoré de sa présence dans le jury.

Monsieur Vincent FARINES, Maître de Conférences à l'Université Montpellier 1, pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail en acceptant de faire partie de ce jury.

Je tiens à remercier Monsieur Mathieu DE BASQUIAT, Directeur de la société PARSEC France, pour le prêt de l'équipement et matériel de la micro-oxygénation. Je remercie Messieurs Gilles HEBRARD et Pascal GUIRAUD, Professeurs à l'INSA de Toulouse, pour leurs contributions à la réalisation de travaux sur la détermination de la dimension des bulles lors de transfert de l'oxygène au vin. Je suis reconnaissant envers Messieurs Michel GARAT et Philippe AUBERTIN, du Château Bastor-Lamontagne, qui nous ont permis de réaliser les vinifications en conditions réelles. Je tiens également à remercier Messieurs David CHATEAU et Sébastien DESCAT, du Château Le Sartre, qui m'ont offert la possibilité d'effectuer les travaux sur la micro-oxygénation lors de l'élevage en conditions réelles. Je

remercie également la société Martin Vialatte Œnologie, représentée par Monsieur Philippe GERBIER et Madame Christine LE GOUHIR.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Gilles DE REVEL, Professeur à l'Université Bordeaux 2, et à son équipe du Laboratoire de Chimie Analytique de l'UMR œnologie pour l'aide apportée sur les analyses des composés volatils de bois.

Je remercie Monsieur GERARD, représentant la société Celgard, qui a fourni gracieusement le module membranaire MiniModule[®] de Liqui-Cel[®].

Je remercie également Monsieur Vladan MILISIC pour son expertise scientifique.

J'adresse toute ma sympathie à Christian POUPOT. Merci pour son aide précieuse et la bonne humeur qu'il communique à l'ensemble de l'équipe.

Je pense aussi à Arnaud et Fabrice, mes camarades d'Amarante Process, et à vous aussi Richard et Guilherme.

Un grand merci à Rémy GHIDOSSI pour son soutien indéfectible tout au long de la rédaction de mon manuscrit.

Je souhaite également témoigner toute ma sympathie à l'ensemble des membres de l'Equipe Génie des Procédés et Environnement que j'ai croisé sur ma route. Merci pour leur gentillesse, leur sympathie et leur disponibilité qui nous ont permis à tous de travailler dans des conditions exceptionnelles. Je n'oublie pas non plus toute l'équipe de Microflora.

Enfin, je remercie plus particulièrement toutes les petites mains qui ont participé à la réalisation de ce projet. Merci à tous pour votre aide et pour le soin que vous avez apportés à vos expérimentations. Ce fut un plaisir de travailler à vos côtés. Laetizia, Odile, Nuno, Edgard, Florent, je vous souhaite à tous le meilleur.

Liste des publications

Publications dans des Revues Internationales à Comité de lecture :

Devatine A., Chiciuc I., Poupot C., Mietton-Peuchot M., **2007**. Micro-oxygenation of wine in presence of dissolved carbon dioxide, *Chemical Engineering Science*, 62, 4579-4588

Chiciuc I., Farines V., Mietton-Peuchot M., Devatine A., **2010**. Effect of wine properties and operating mode upon efficiency of mass transfer during micro-oxygenation, *International Journal of Food Engineering*, Volume 6, Issue 6, Article 9

Nikolantonaki M., Chiciuc I., Teissedre P.L., Darriet Ph., **2010**. Reactivity of volatile thiols with polyphenols in a wine-model medium: Impact of oxygen, iron, and sulfur dioxide, *Analytica Chimica Acta*, Volume 660, Issues 1-2, 15, 102-109

Publications dans des actes de congrès avec comité de lecture :

Devatine A., Chiciuc I., Poupot C., Mietton-Peuchot M., **2006**. The oxygen in wine : transfer and consumption, 13TH World Congress of Food Science and Technology, 333-334, 17-21 Septembre 2006, Nantes (France)

Chiciuc I., Devatine A., Poupot C., Mietton-Peuchot M., **2006**. Micro-oxigenarea vinului, principii de baza, Conferinta Jubiliara Tehnico-Stiintifica a Colaboratorilor, Doctoranzilor si Studentilor, consacrata celei de-a 40-a Aniversari a Doctoranturii UTM, 17-18 noiembrie 2006, Chisinau (Moldova)

Chiciuc I., Devatine A., Poupot C., Mietton-Peuchot M., **2006**. Influenta CO₂ prezent in vin asupra procedului de micro-oxigenare si consumului de oxigen, Conferinta Jubiliara Tehnico-Stiintifica a Colaboratorilor, Doctoranzilor si Studentilor, consacrata celei de-a 40-a Aniversari a Doctoranturii UTM, 17-18 noiembrie 2006, Chisinau (Moldova)

Devatine A., Chiciuc I., Poupot C., Mietton-Peuchot M., **2007**. Maîtrise des quantités d'oxygène en fermentation alcoolique : influence sur l'évolution physico-chimique et organoleptique du vin, 11^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Récents Progrès en Génie des Procédés, n°96, 09-11 Octobre 2007, Saint-Etienne (France)

Chiciuc I., Ascencios E., Adoua R., Devatine A., Mietton-Peuchot M., **2009**. Hydrophilic microporous media or membrane contactor for oxygen transfer in wines, Euromembrane 2009, 6-10 Septembre 2009, Montpellier (France)

Chiciuc I., Farines V., Mietton-Peuchot M., Devatine A., **2009**. Etude des paramètres de transfert en micro-oxygénation du vin, 12^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Récents Progrès en Génie des Procédés, n°98, 14-16 Octobre 2009, Marseille (France)

Communications sous forme de posters :

Devatine A., Chiciuc I., Poupot C., Mietton-Peuchot M., **2007**. Maîtrise des apports d'oxygène en fermentation alcoolique : influence sur l'évolution physico-chimique et organoleptique du vin, Oeno 2007, 8th International Symposium of Enology of Bordeaux, 25-27 juin 2007, Bordeaux (France)

Chiciuc I., Negro N., Ghidossi R., Devatine A., Poupot Ch., Mietton-Peuchot M., **2008**. O₂ : Influence de son apport maîtrisé pendant la fermentation alcoolique, 8^{ème} Journée Scientifique *de l'École Doctorale Sciences de la Vie et de la Santé* Universités de Bordeaux, 16 avril 2008, Arcachon (France)

Ballestra P., Verret C., El Moueffak A., Chiciuc I., Ghidossi R., Mietton-Peuchot M., Noriega M.J., Marín-Arroyo M.R., Arozarena I., Navarro M., **2009**. Incidence des pratiques œnologiques et du type de microoxygénateur sur le transfert d'oxygène et l'évolution du vin, 32^{ème} Congrès Mondial de la Vigne et du Vin, 28 juin - 3 juillet 2009, Zagreb (Croatie)

Chiciuc I., Farines V., Mietton-Peuchot M., Devatine A., **2010**. Etude des paramètres de transfert en micro-oxygénation du vin, 10^{ème} Journée Scientifique *de l'École Doctorale Sciences de la Vie et de la Santé* Universités de Bordeaux, 28 avril 2010, Arcachon (France)

TABLE DES MATIERES

INDEX DES FIGURES	7
INDEX DES TABLEAUX	11
NOMENCLATURE	13
INTRODUCTION GENERALE	16
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	18
1.1. L'OXYGENE	19
1.1.1. Propriétés des gaz.....	19
1.1.2. Dissolution d'oxygène	20
1.1.3. Transfert de l'oxygène dans les milieux liquides.....	22
1.2. L'OXYGENE ET LE VIN	27
1.2.1. Apport d'oxygène dans les moûts	28
1.2.2. Apport d'oxygène dans les vins	28
1.2.3. Consommation de l'oxygène dans les vins	31
1.3. LA MICRO-OXYGENATION DES VINS : ASPECTS TECHNIQUES	34
1.3.1. Système d'apport de l'oxygène.....	34
1.3.2. Quantités d'oxygène fournies au vin.....	34
CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES	37
2.1. METHODES DE MESURE D'OXYGENE DISSOUS	38
2.1.1. Mesure électrochimique : la polarographie.....	38
2.1.2. Mesure optique : le principe de la luminescence	39
2.1.3. Détermination de l'oxygène dissous	40
2.2. METHODES DE MESURE DU DIOXYDE DE CARBONE DISSOUS	42
2.2.1. Mesure titrimétrique.....	42
2.2.1.1. Principe de la mesure.....	42
2.2.1.2. Mode opératoire.....	43
2.2.1.3. Calcul.....	43

2.2.2. Mesure d'expansion volumique multiple– CarboQC	43
2.2.2.1. Principe	43
2.2.2.2. Mode opératoire.....	44
2.3. MESURES ANALYTIQUES.....	46
2.3.1. Paramètres physico-chimiques.....	46
2.3.1.1. Titre alcoométrique volumétrique	46
2.3.1.2. Acidité totale.....	46
2.3.1.3. Acidité volatile.....	47
2.3.1.4. Teneur en sucres, méthode de Fehling	47
2.3.1.5. SO ₂ libre et SO ₂ total	47
2.3.1.6. Matières en suspension	48
2.3.1.7. Matières sèches	48
2.3.2. Caractéristiques chromatiques	48
2.3.2.1. Intensité colorante.....	49
2.3.2.2. Teinte	49
2.3.2.3. Détermination des caractéristiques chromatiques selon CIELab	49
2.3.3. Indices concernant les composés phénoliques	50
2.3.3.1. Indice des polyphénols totaux (IPT).....	50
2.3.3.2. Dosage des anthocyanes	50
2.3.3.3. Dosage des tanins totaux	51
2.3.3.4. Indices caractéristiques des tanins	51
2.3.3.5. Indices caractéristiques de la couleur	52
2.4. DENOMBREMENTS MICROBIOLOGIQUES.....	52
CHAPITRE 3 : PARAMETRES INFLUENÇANT LE TRANSFERT GAZ- LIQUIDE EN MICRO-OXYGENATION.....	53
RESUME	54
3.1. INCIDENCE DES COMPOSES DU VIN ET DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LE TRANSFERT D'OXYGENE LORS DE LA MICRO- OXYGENATION.....	56
Article: “Effect of Wine Properties and Operating Mode upon Mass Transfer in Micro-Oxygenation”	
3.2. MICRO-OXYGENATION DU VIN EN PRESENCE DE DIOXYDE DE CARBONE DISSOUS	93
Article: “Micro-oxygenation of wine in presence of dissolved carbon dioxide”	
3.3. CONCENTRATIONS A SATURATION DE L'OXYGENE ET DU DIOXYDE DE CARBONE. LES POINTS D'EQUILIBRE.....	103

3.3.1. Introduction	103
3.3.2. Matériels et méthodes	106
3.3.2.1. Solutions étudiées	106
3.3.2.2. Schéma de l'installation	107
3.3.2.3. Déroulement de l'étude	108
3.3.3. Résultats et discussion	108
3.3.4. Conclusions	112
CHAPITRE 4 : DETERMINATION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE COTE LIQUIDE	114
RESUME	115
4.1. INTRODUCTION	116
4.2. MATERIELS ET METHODES	117
4.2.1. Media poreux	117
4.2.1.1. Caractéristiques techniques	117
4.2.1.2. Distribution des dimensions de pores, la porométrie gaz-liquide.....	118
4.2.2. Solutions employées	120
4.2.3. Analyses réalisées	120
4.2.3.1. Mesure de la tension superficielle	120
4.2.3.2. Titre alcoométrique volumique et analyse des composés phénoliques ...	121
4.2.4. Détermination de l'aire interfaciale des bulles a	121
4.2.4.1. Détermination de la taille des bulles par diffraction laser	122
4.2.4.2. Positionnement du diffuseur	123
4.2.4.3. Dispositif expérimental.....	124
4.2.4.4. Calcul de l'aire interfaciale des bulles a	125
4.2.5. Détermination du coefficient volumique de transfert - $k_L a$	126
4.2.5.1. Dispositif expérimental.....	126
4.2.5.2. Principe de la mesure.....	127
4.2.6. Détermination du coefficient de transfert de matière - k_L	128
4.3. RESULTATS ET DISCUSSION.....	128
4.3.1. Dimensions des bulles.....	128
4.3.1.1. Dimensions des bulles en fonction des diffuseurs de gaz employés	128
4.3.1.2. Dimensions des bulles en fonction de la solution.....	131
4.3.2. Aire interfaciale volumique développée – a	136
4.3.3. Coefficient volumique de transfert - $k_L a$	138
4.3.4. Coefficient de transfert de matière - k_L	141
4.4. SYNTHÈSE DES RESULTATS.....	145

4.5. CONCLUSIONS	147
CHAPITRE 5 : MICRO-OXYGENATION A DIFFERENTES ETAPES DE L'ELABORATION DU VIN	149

PARTIE 1.

RESUME	150
5.1. MICRO-OXYGENATION EN FERMENTATION ALCOOLIQUE	151
5.1.1. INTRODUCTION	151
5.1.2. MATERIELS ET METHODES	152
5.1.2.1. La vendange expérimentale	152
5.1.2.2. Les traitements mécaniques de la vendange	153
5.1.2.3. L'inertage de la modalité essai : vinifiée avec un apport maîtrisé d'oxygène	154
5.1.2.4. L'encuvage	155
5.1.2.5. La fermentation alcoolique	155
5.1.2.6. Les analyses	158
5.1.3. RESULTATS ET DISCUSSION	158
5.1.3.1. En début de fermentation	158
5.1.3.2. Suivi de la fermentation	160
5.1.3.3. En fin de fermentation	167
5.1.3.4. Dimension des particules du vin	171
5.1.3.5. Analyses microbiologiques	173
5.1.3.6. Suivi par dégustation	174
5.1.4. CONCLUSIONS	175

PARTIE 2.

RESUME	179
5.2. SIMULATION DE LA TECHNIQUE D'ELEVAGE EN BARRIQUE PAR LA MICRO-OXYGENATION DU VIN COUPLEE A L'AJOUT DE BOIS.....	180
5.2.1. INTRODUCTION	180
5.2.1.1. Bilan de l'apport de l'oxygène dans la barrique	180
5.2.1.2. Incidence du bois de la barrique sur la qualité du vin	180
5.2.1.3. Législation pour l'emploi des copeaux de bois en œnologie.....	185

5.2.1.4. Objectif de l'étude	185
5.2.2. MATERIELS ET METHODES	186
5.2.2.1. Vin employé.....	186
5.2.2.2. Equipement de micro-oxygénation.....	186
5.2.2.3. Copeaux de bois.....	187
5.2.2.4. Caractérisation de la surface spécifique des copeaux.....	188
5.2.2.5. Déroulement de l'étude.....	190
5.2.2.6. Analyses.....	192
5.2.3. RESULTATS ET DISCUSSION.....	194
5.2.3.1. Oxygène incorporé aux modalités	194
5.2.3.2. Caractérisation de la surface spécifique des copeaux.....	195
5.2.3.3. Analyses.....	196
5.2.3.4. Considérations économiques	217
5.2.4. CONCLUSIONS	220
 CHAPITRE 6 : NOUVELLE APPROCHE POUR LE TRANSFERT D'OXYGENE AU VIN. UTILISATION D'UN CONTACTEUR MEMBRANAIRE	 222
RESUME.....	223
 6.1. INTRODUCTION	 224
6.1.1. Principe des contacteurs membranaires.....	224
6.1.2. Applications des contacteurs membranaires.....	226
 6.2. MATERIEL ET METHODES	 226
6.2.1. Contacteur membranaire	226
6.2.2. Solution étudiée.....	228
6.2.3. Paramètres opératoires étudiés.....	228
6.2.4. Fonctionnement en circuit fermé	228
6.2.4.1. Dispositif expérimental.....	229
6.2.4.2. Détermination du coefficient volumique de transfert $k_L a$	230
6.2.4.3. Détermination du coefficient de transfert de matière k_L	230
6.2.5. Fonctionnement en continu, dispositif expérimental	231
 6.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	 232
6.3.1. Fonctionnement en boucle	232
6.3.1.1. Coefficient volumique de transfert - $k_L a$	232
6.3.1.2. Coefficient de transfert de matière - k_L	233
6.3.1.3. Comparaison des résultats à la littérature	234

6.3.2. Fonctionnement en continu	236
6.3.3. L'oxygénation à l'échelle de procédé	238
6.3.3.1. Fonctionnement en continu.....	238
6.3.3.2. Fonctionnement en circuit fermé	239
6.4. CONCLUSIONS	241
CONCLUSION GENERALE	242
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	246
ANNEXES	261
ANNEXE 1.....	261
ANNEXE 2.....	271

Index des Figures

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Figure 1.1. Solubilité de l'oxygène dans les milieux hydroalcooliques en fonction de la température à pression atmosphérique (Schlapfer et al., 1949).....	22
Figure 1.2. Les différentes étapes du transfert de gaz (Riba, 1990).....	23
Figure 1.3. Transfert d'oxygène dans un vin – théorie du double film.....	24
Figure 1.4. Enrichissement en oxygène dissous en fonction de différents traitements du vin.....	27
Figure 1.5. Evolution des composés phénoliques au cours de la conservation du vin rouge Influence des réactions impliquant les anthocyanes et les tanins sur les caractères organoleptiques (Glories et Bondet de la Bernardie, 1990)	29
Figure 1.6. Consommation d'oxygène en fonction de la température (www.oenodev.com) ..	31
Figure 1.7. Consommation d'oxygène après saturation en fonction du temps (Moutounet et Mazariuc, 2001)	32
Figure 1.8. Les consommateurs d'oxygène dans le vin : a – répartition des principaux consommateurs ; b – comparaison entre un Pinot Noir du canton de Vaud 1988 avant la fermentation malolactique et le même Pinot Noir après la fermentation malolactique (Fabre, 1994).....	32
Figure 1.9. Vitesses de consommation d'oxygène mesurées à 20°C – Vin blanc (cépage Ugni blanc) conservé 6 mois à 14°C en présence de lies	33
Figure 1.10. Schéma de la mise en place de la micro-oxygénation	35

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

Figure 2.1. Schéma d'une sonde polarographique	38
Figure 2.2. Schéma d'une sonde optique	40
Figure 2.3. Principe de la mesure par double expansion volumique.....	44
Figure 2.4. Schéma de fonctionnement du CarboQC : chambre de mesure	45

Chapitre 3 : Paramètres influençant le transfert gaz-liquide en micro-oxygénation

Figure 3.1. Solubilité du CO ₂ dans un vin de table sec en fonction de la température	104
Figure 3.2. Schéma de l'installation.....	107
Figure 3.3. Apport d'oxygène (air synthétique) et de dioxyde de carbone dans la solution modèle	109
Figure 3.4. Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des concentrations en O ₂ et CO ₂ dissous en régime stationnaire.....	111
Figure 3.5. Concentrations à saturation pour l'oxygène de l'air et le dioxyde de carbone présents simultanément dans la solution modèle à T= 20°C – points expérimentaux et théoriques.....	112

Chapitre 4 :

Figure 4.1. Micro-oxygénateurs utilisés.....	118
Figure 4.2. Schéma de la mesure, poromètre gaz – liquide Coulter Electronic Ltd	119

Figure 4.3. Appareil Digidrop DX de GBX (a) et la goutte pendante (b).....	121
Figure 4.4. Mesure de la dimension des bulles : équipement Spraytec™ de Malvern Instruments Ltd (a) et principe de fonctionnement (b)	122
Figure 4.5. Positionnement du media poreux.....	124
Figure 4.6. Schéma de l'installation pour l'étude de la dimension des bulles	125
Figure 4.7. Photographie (a) et schéma (b) de l'installation pour l'étude de $k_L a$	127
Figure 4.8. Distribution des dimensions de bulles en solution aqueuse (<i>disque céramique</i>).....	132
Figure 4.9. Distribution des dimensions de bulles en solution hydro-alcoolique (<i>disque céramique</i>).....	133
Figure 4.10. Distribution des dimensions de bulles (<i>disque céramique</i>)	135
Figure 4.11. Moyenne volumétrique et médiane des distributions de dimensions de bulles pour les vins (<i>disque céramique</i>)	135
Figure 4.12. Aire interfaciale volumique (<i>disque céramique</i>)	138
Figure 4.13. Coefficient volumique de transfert (<i>disque céramique</i>): pour différentes solutions synthétiques (AT= acide tartrique, SH=solution hydro-alcoolique)....	139
Figure 4.14. Coefficient volumique de transfert des vins en fonction du débit (<i>disque céramique</i>).....	140
Figure 4.15. Coefficient volumique de transfert (<i>disque céramique</i>): a- en fonction de la solution ; b – en fonction du débit de gaz employé.....	141
Figure 4.16. Coefficient de transfert de matière k_L (<i>disque céramique</i>): a- en fonction de la solution ; b – en fonction du débit de gaz.....	141
Figure 4.17. Relation entre le coefficient de transfert de matière et la médiane des distributions de dimension des bulles, pour les solutions hydro-alcooliques et les vins	143
Figure 4.18. Synthèse des résultats pour les solutions synthétiques	146
Figure 4.19. Synthèse des résultats pour les vins	147

Chapitre 5 : Micro-oxygénation à différentes étapes de l'élaboration du vin

Figure 5.1. Eraflage/fouillage de la vendange sous atmosphère inerte au laboratoire (CO ₂)..	154
Figure 5.2. Inertage des cuves essai (au laboratoire)	155
Figure 5.3. Cinétiques des fermentations réalisées <i>au chai</i>	160
Figure 5.4. Cinétiques des fermentations réalisées <i>au laboratoire</i>	161
Figure 5.5. Concentrations en O ₂ dissous et en CO ₂ au cours de la fermentation alcoolique dans le moût, vinifié <i>au laboratoire</i> (jour 1 : levurage et apport d'oxygène).....	162
Figure 5.6. Concentrations en CO ₂ dissous dans le vin au cours de la fermentation alcoolique, <i>cuve essai au chai</i>	165
Figure 5.7. Relation entre la concentration en O ₂ et en CO ₂ dissous pour les expérimentations témoin vinifiés au laboratoire sur les trois années	165
Figure 5.8. Relation entre la concentration en O ₂ et en CO ₂ dissous pour les expérimentations essai vinifiées au laboratoire sur les trois années	167
Figure 5.9. Distribution de dimensions de particules dans les échantillons essai en fin de fermentation alcoolique (première année de vinification) - tests de répétabilité ...	171
Figure 5.10. Distribution des dimensions de molécules dans les vins témoin et essai	

en fin de fermentation alcoolique (1 ^{ère} et 2 ^{ème} année)	172
Figure 5.11. Analyses organoleptiques des vins vinifiés au chai a - en fin de fermentation ; b - après six mois d'élevage	175
Figure 5.12. Equipement de micro-oxygénation	186
Figure 5.13. Copeaux de bois utilisés	187
Figure 5.14. Schéma de montage de la prise des images pour les chips XOV US et les chips XOY Fr	189
Figure 5.15. Exemple de la détermination de la surface des copeaux par traitement d'images	189
Figure 5.16. Schéma de l'élevage avec micro-oxygénation et copeaux	191
Figure 5.17. Concentrations en oxygène dissous apportées aux différentes modalités	194
Figure 5.18. Analyses générales du vin en fonction de la surface de contact, sur le vin du départ et à la fin de l'essai pour les différentes modalités	198
Figure 5.19. Analyses des composés phénoliques du vin en fonction de la surface de contact, sur le vin de départ et à la fin de l'essai suivant les différentes modalités	200
Figure 5.20. Analyse CIELab du vin en fonction de la surface de contact, sur le vin du départ et à la fin de l'essai suivant les modalités	203
Figure 5.21. Concentrations en furfural et 5-méthylfurfural, µg/L	204
Figure 5.22. Concentrations en furfural dans le vin par gramme de copeaux ou par m ² de surface de contact avec les copeaux ou la barrique après deux ans de mise en bouteille	205
Figure 5.23. Concentrations en <i>trans</i> - et <i>cis</i> -wiskylactone dans le vin dans le temps pour les différentes modalités	206
Figure 5.24. Concentrations en <i>trans</i> -wiskylactone par gramme de copeaux ou par m ² de surface de contact pour les différentes modalités	207
Figure 5.25. Concentrations en <i>cis</i> -wiskylactone par gramme de copeaux ou par m ² de surface de contact pour les différentes modalités	208
Figure 5.26. Concentrations totales en wiskylactones par gramme de copeaux ou par m ² de surface de contact pour les différentes modalités	209
Figure 5.27. Concentrations en phénols volatils	211
Figure 5.28. Concentrations totales en phénols volatils (gajacol, eugénol, isoeugénol, syringol et 4allylsyringol)	212
Figure 5.29. Concentratione totales en phénols volatils par gramme de copeaux ou par m ²	213
Figure 5.30. Concentrations en aldéhydes phénols	214
Figure 5.31. Concentrations en acétosyringone dans les vins pour les différentes modalités	215
Figure 5.32. Comparaison de trois modalités après deux ans de mise en bouteille (cuve inox micro-oxygénée, chips XOY Fr et barrique) avec le vin initial non micro-oxygéné...	216
Figure 5.33. Analyses organoleptiques des vins	217
 Chapitre 6 : Nouvelle approche pour le transfert d'oxygène au vin - Utilisation d'un contacteur membranaire	
Figure 6.1. Principe des contacteurs à membrane	224
Figure 6.2. Schéma du contacteur membranaire	227
Figure 6.3. Photographies du tissu de fibres (a), de la membrane tubulaire (b) et de la	

paroi de membrane (c) (Miller et al., 2005)	227
Figure 6.4. Photographie (a) et schéma (b) de l'installation, fonctionnement en circuit fermé du contacteur membranaire.....	229
Figure 6.5. Schéma de l'installation lors d'un fonctionnement en circuit ouvert	231
Figure 6.6. Coefficient volumique de transfert ($k_L a$, s^{-1}) : a - $k_L a$ en fonction du débit de gaz pour différents débits de liquide ; b - $k_L a$ en fonction du débit de liquide pour différents débits de gaz.....	232
Figure 6.7. Coefficient de transfert de matière (k_L , $m.s^{-1}$) : a - k_L en fonction du débit de gaz pour différents débits de liquide ; b - k_L en fonction du débit de liquide pour différents débits de gaz	233
Figure 6.8. Transfert de masse d'oxygène pour le liquide circulant à l'intérieur des fibres creuses.....	236
Figure 6.9. Concentrations en oxygène dissous à la sortie du contacteur membranaire, en fonction du débit de liquide et de gaz employé pour l'oxygénation (O_2 pur et air), lors d'un fonctionnement en continu ($Q_G=30 \text{ mL.min}^{-1}$)	237
Figure 6.10. Micro-oxygénation à l'échelle du procédé, fonctionnement en continu.....	238
Figure 6.11. Oxygénation à l'échelle du procédé, fonctionnement du contacteur membranaire en circuit fermé.....	239
Figure 6.12. Temps de fonctionnement en circuit fermé ($C_i = 0 \text{ mg.L}^{-1}$, $C^* = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, $Q_G = 30 \text{ mL.min}^{-1}$, $V_{\text{vin}} = 100 \text{ hL}$)	240

Index des Tableaux

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Tableau 1.1. Solubilité de l'oxygène à l'équilibre de saturation (100%) à 20°C et pression normale (pression partielle = 188 hPa)	21
---	----

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

Tableau 2.1. Caractéristiques techniques des sondes	41
Tableau 2.2. Caractéristiques techniques du Carbo QC (Anton Paar)	45

Chapitre 3 : Paramètres influençant le transfert gaz-liquide en micro-oxygénation

Chapitre 4 : Détermination du coefficient de transfert de matière côté liquide

Tableau 4.1. Caractéristiques techniques de medias poreux	118
Tableau 4.2. Exemple de mesures de la dimension des bulles et écart type associé (<i>disque céramique</i>)	123
Tableau 4.3. Diamètre des bulles dans l'eau	129
Tableau 4.4. Diamètre des bulles dans SH 12%vol + acide tartrique 5 g.L ⁻¹	130
Tableau 4.5. Caractéristiques des vins	134
Tableau 4.6. Tension superficielle des solutions employées	136
Tableau 4.7. Nombre de bulles et aire interfaciale volumique (<i>disque céramique</i>)	137

Chapitre 5 : Micro-oxygénation à différentes étapes de l'élaboration du vin

Tableau 5.1. Analyses sur le moût	158
Tableau 5.2. Analyses microbiologiques sur les moûts vinifiés au chai	159
Tableau 5.3. Quantités d'oxygène (mgL ⁻¹) apportées aux cuves témoin et aux cuves essai, <i>au laboratoire</i>	163
Tableau 5.4. Analyses classiques des vins T, E (chai) et TA, EA (laboratoire)	168
Tableau 5.5. Composés phénoliques pour les vins T, E. (château) et TA, EA (laboratoire)	169
Tableau 5.6. Analyses microbiologiques sur le vin	174
Tableau 5.7. Variation de certains composés volatils et fixes	182
Tableau 5.8. Variation de certains composés volatils et fixes en fonction de l'intensité de chauffe du bois de chêne	183
Tableau 5.9. Principaux composés odorants du bois de chêne	184
Tableau 5.10. Surface de contact bois/vin pour les différentes modalités	196
Tableau 5.11. Analyses générales du vin	197
Tableau 5.12. Analyses des composés phénoliques	199
Tableau 5.13. Résultats des analyses pour les caractéristiques chromatiques	202
Tableau 5.14. Coût des copeaux de chêne	218
Tableau 5.15. Coût de revient et prix à la bouteille de la micro-oxygénation, selon l'équipement et le volume de vin à micro-oxygéner	219

Chapitre 6 : Nouvelle approche pour le transfert d'oxygène au vin - Utilisation d'un contacteur membranaire

Tableau 6.1. Caractéristiques des membranes	225
Tableau 6.2. Fiche technique du module (Liqui-Cel [®] Membrane Contactors, Operating Guide).....	228
Tableau 6.3. Valeurs de k_L obtenues en fonction du débit de liquide ($Q_G=30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	233
Tableau 6.4. Nombres adimensionnels caractéristiques du contacteur membranaire.....	235

Nomenclature

Désignation latine

A	aire effective des bulles	m^2
C^*	concentration en oxygène à l'équilibre	$mol.m^{-3}$
C	concentration de l'oxygène dans le milieu	$mol.m^{-3}$
C_t	concentration en oxygène dissous au temps t	$mol.m^{-3}$
C_i	concentration initiale en oxygène dissous	$mol.m^{-3}$
D	coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
Fe	flux de gaz entrant	$kg.s^{-1}$
Fs	flux de gaz résiduel	$kg.s^{-1}$
Ftr	flux transféré	$kg.s^{-1}$
Gr	nombre de Graetz	-
H	constante de Henry pour l'oxygène	$Pa.m^3.mol^{-1}$
J	débit de filtration	$m^3.s^{-1}$
L	longueur des fibres creuses	m
M_{O_2}	masse molaire de l'oxygène	$kg.mol^{-1}$
N	nombre total de pores	-
N_{bulle}	nombre de bulles	-
P	pression	Pa
P_o	pression partielle de l'oxygène dans le gaz	Pa
Q	quantité d'oxygène transférée par unité de temps	$mol.s^{-1}$
Q_L	débit de liquide	$m^3.s^{-1}$
R	constante universelle des gaz parfaits, $R = 8,314\ 472$	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
R	rayon de la colonne	m
Re	nombre de Reynolds	-
R_H	rayon hydrodynamique	m
S_{bulle}	surface de bulles	m^2
Sc	nombre de Schmidt	-
Sh	nombre de Sherwood	-
T	température absolue	K
V	volume	m^3
Y	rendement du transfert	-

a	aire spécifique de l'interface gaz/liquide	$\text{m}^2.\text{m}^{-3}$
d	diamètre des pores actifs	m
d_c	diamètre de la colonne	m
d_i	diamètre initial des bulles	m
d_b	diamètre des bulles	m
d_{pores}	diamètre des pores du diffuseur	m
f	coefficient de friction pour une sphère dans un milieu liquide	-
f_n	pourcentage du nombre de pores actifs	%
f_p	pourcentage de perméabilité	%
g	accélération de la pesanteur	$\text{m}.\text{s}^{-2}$
h	hauteur de liquide dans la colonne	m
k	constante de Boltzmann	-
k_L	coefficient de transfert de matière entre phases	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
$k_{L.a}$	coefficient volumique de transfert de matière	s^{-1}
n	nombre de moles, en	mol
n_i	nombre de pores actifs	-
t	temps	s
v	vitesse du liquide dans le contacteur	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
Désignation grecque		-
ε	taux de rétention de la phase gazeuse	-
γ	tension superficielle	$\text{N}.\text{m}^{-1}$
μ	viscosité dynamique du solvant	Pa.s
θ	angle de contact	°

Abbreviations

A	Soluté A
AT	Acidité totale
AV	Acidité volatile
B	Soluté B
CO ₂	Dioxyde de carbone
G	Phase gaz
IC	Intensité Colorante
IPT	Indice des Polyphénols Totaux
L	Phase liquide
LED	Light Emitting Diode
MES	Matières En Suspension
N ₂	Azote
O ₂	Oxygène
SO ₂	Dioxyde de soufre
SH	Solution hydroalcoolique
T	Teinte
TAV	Titre Alcoométrique Volumique
OIV	Office International des Vins
UFC	Unité Formation Colonie
W	Eau

Introduction générale

L'oxygène est un élément déterminant dans l'évolution du vin avec lequel il interagit durant toute sa vie : tout au long de la vinification et de l'élevage, ainsi qu'au cours du vieillissement du vin en bouteille. Ainsi, l'oxygène peut intervenir positivement dans plusieurs étapes de l'élaboration du vin (multiplication et croissance des levures de vinification, stabilisation de la couleur, dégradation des caractères végétaux, disparition de goût de réduct, ...) mais, apporté au mauvais moment, il peut aussi être préjudiciable à la qualité du vin (développement de microorganismes défavorables, dégradation de la couleur, défauts organoleptiques, ...).

L'oxygène peut être apporté au vin lors de différentes opérations œnologiques ou par la technique de micro-oxygénation, procédé de plus en plus répandu dans le domaine de l'œnologie. La micro-oxygénation est réalisée par le bullage d'oxygène pur dans les cuves de vin.

Le transfert d'oxygène a été très étudié dans le domaine du traitement des eaux usées où les effluents sont généralement épurés par des procédés intensifs à l'aide d'une biomasse aérobie (Cumby, 1987). Par contre, dans le domaine du vin, le transfert oxygène - vin n'a pas encore fait l'objet d'études spécifiques, les recherches engagées concernant essentiellement l'identification des composés consommateurs d'oxygène (Lavigne et al., 2008 ; Gomez-Plaza et Cano-Lopez, 2010).

Pour améliorer les connaissances des mécanismes de transfert de l'oxygène dans le vin et mieux maîtriser l'apport d'oxygène au vin, il est nécessaire de connaître les facteurs ayant un rôle lors du transfert du gaz au liquide.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail présenté dans cette thèse, décliné en six chapitres. D'une part, nous avons pour objectif d'étudier et évaluer l'incidence des différents composés présents dans le vin et des paramètres opératoires sur le transfert gaz-liquide. D'autre part, nous étudions l'apport d'oxygène à différentes étapes d'élaboration du vin pour mieux comprendre ces phénomènes et leur incidence sur l'évolution du vin. Un autre objectif est l'étude d'une nouvelle méthode d'apport d'oxygène au vin qui pourrait être mieux maîtrisable que la micro-oxygénation par bullage.

Dans le **Chapitre 1**, l'étude bibliographique concerne les propriétés de l'oxygène en tant que gaz et le transfert de l'oxygène dans les milieux liquides. Les apports d'oxygène aux différentes étapes d'élaboration du vin sont présentés.

Le **Chapitre 2** expose les méthodes de mesure, en phase liquide, des concentrations en oxygène et dioxyde de carbone ainsi que les techniques analytiques utilisées pour les investigations expérimentales.

Dans le **Chapitre 3**, l'incidence des composés du vin et des conditions opératoires sur le transfert d'oxygène est étudiée. Trois parties sont présentées. Dans la première partie de ce chapitre, un article concerne l'étude des composés du vin (éthanol, sucrose, consommateurs d'oxygène) et des conditions opératoires (type de diffuseur, température, rapport entre hauteur et diamètre du contenant du liquide) qui peuvent intervenir sur le transfert d'oxygène. En deuxième partie, une étude, elle aussi rédigée sous forme d'article, présente l'incidence du dioxyde de carbone présent dans le vin sur le transfert d'oxygène au vin. Et la troisième partie correspond à une étude sur les valeurs à l'équilibre des concentrations en oxygène et dioxyde de carbone dissous qui peuvent être présentes simultanément en solution.

Le **Chapitre 4** est dédié à la détermination du coefficient de transfert de matière k_L , lors de la micro-oxygénation du vin. L'accès à la valeur de k_L a été possible par la mesure des dimensions de bulles qui permet de dissocier l'aire interfaciale volumique a du coefficient volumique de transfert $k_L a$, déterminé lui-aussi expérimentalement.

Le **Chapitre 5** porte sur l'application pratique de la micro-oxygénation du vin, lors de la fermentation alcoolique et au cours de l'élevage du vin. L'étude de la micro-oxygénation lors de la fermentation alcoolique du vin a permis de comparer une vinification traditionnelle, avec apport d'oxygène par la technique de remontage/pigeage ($\sim 2 \text{ mg.L}^{-1}$ d' O_2 dissous par remontage) à une vinification essai, avec apport maîtrisé d'oxygène (15 mg.L^{-1} d' O_2) réalisé à la suite du levurage. Les expérimentations ont été réalisées à l'échelle du laboratoire et à grande échelle dans une propriété vinicole. L'étude sur l'apport de l'oxygène lors de l'élevage du vin a, quant à elle, été réalisée à l'échelle de la propriété et s'est portée sur la simulation de la technique d'élevage en barrique, par couplage de la micro-oxygénation du vin en cuve à l'ajout de copeaux de bois.

Au **Chapitre 6**, une nouvelle approche de la micro-oxygénation du vin, par diffusion d'oxygène, à l'aide d'un contacteur membranaire, est proposée.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. L'OXYGENE.....	19
1.1.1. Propriétés des gaz.....	19
1.1.2. Dissolution d'oxygène.....	20
1.1.3. Transfert de l'oxygène dans les milieux liquides.....	22
1.2. L'OXYGENE ET LE VIN.....	27
1.2.1. Apport d'oxygène dans les moûts.....	28
1.2.2. Apport d'oxygène dans les vins.....	28
1.2.3. Consommation de l'oxygène dans les vins.....	31
1.3. LA MICRO-OXYGENATION DES VINS : ASPECTS TECHNIQUES.....	34
1.3.1. Système d'apport de l'oxygène.....	34
1.3.2. Quantités d'oxygène fournies au vin.....	34

1.1. L'OXYGENE

L'apport d'oxygène dans les vins peut provenir soit d'un contact avec l'air, soit de l'injection d'oxygène pur lors de la micro-oxygénation. Pour être en mesure de favoriser les effets bénéfiques de l'oxygène, la connaissance des propriétés de l'oxygène, des paramètres connus influençant sa solubilité et des mécanismes de transfert doit permettre de mieux aborder la problématique d'apport et de transfert de l'oxygène dans les moûts et les vins.

1.1.1. Propriétés des gaz

Pour un ensemble de molécules données, dans le cas des gaz purs, l'état de matière dépend de l'équilibre entre les forces d'attraction des molécules et l'agitation moléculaire. Les interactions entre les molécules de gaz sont très faibles. Les gaz ont des masses volumiques faibles et sont donc peu influencés par la pesanteur tant que de faibles volumes sont considérés. Ils ont tendance, dans les faibles volumes, à occuper la totalité de l'espace. L'état de gaz dépend de trois variables : le volume, la pression et la température. En considérant que le gaz est parfait (forces d'attraction entre les molécules négligeable), ces variables sont liées par la loi d'Avogadro ou la loi des gaz parfaits :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

Où : P pression du gaz (Pa)

V volume occupé par le gaz (m^3)

n nombre de moles (mol)

R constante universelle des gaz parfaits, $R = 8,314472 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

T température absolue (K)

La loi des gaz parfaits perd sa validité pour les gaz réels, lorsque la pression est élevée. Dans les conditions habituelles, en caves, la pression est faible et les gaz peuvent être considérés en état parfait. Les pressions maximales en micro-oxygénation correspondent aux hauteurs de cuves, elles sont donc toujours inférieures à 10^5 Pa.

Dans les conditions normales, à une pression $P=1,013 \cdot 10^5$ Pa et $T=273$ K (0°C), le volume molaire (1 mole de gaz) occupe un volume de 22,4 L.

La masse molaire d'une mole d'oxygène (O_2) étant de 32 g, aux conditions normales : 1 mL d' O_2 pur correspond à 1,43 mg à 0°C . Le volume d'une mole à 20°C est de 24 L, d'où 1 mL d' O_2 pur correspond à 1,33 mg.

Dans le cas d'un mélange de gaz parfaits, par exemple l'air, ce mélange se comporte aussi comme un gaz parfait. Chacun de ces gaz exerce une certaine pression et la pression totale de mélange est égale à la somme de ces pressions partielles, loi de Dalton :

$$P = \sum_i P_i \quad (2)$$

La proportion de l'oxygène dans l'air sec est de 20,9%, donc sa pression partielle à 20°C et à pression atmosphérique est égale à :

$$P = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 20,9\%}{100\%} = 21,17 \cdot 10^3 \text{ Pa} \quad (3)$$

A l'équilibre de l'air avec de l'eau (pression partielle de vapeur étant de $24 \cdot 10^2$ Pa), dans les conditions normales, la pression partielle de l'oxygène devient :

$$P = \frac{(1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} - 24 \cdot 10^2 \text{ Pa}) \cdot 20,9\%}{100\%} = 20,72 \cdot 10^3 \text{ Pa} \quad (4)$$

Ainsi, la pression partielle en oxygène à l'équilibre, dans l'eau ou un autre solvant telle qu'une solution hydroalcoolique, à pression atmosphérique et à 20°C , est égale à $20,72 \cdot 10^3$ Pa.

1.1.2. Dissolution d'oxygène

Le gaz dissous dans un liquide est l'ensemble des molécules de gaz qui sont solubilisées dans le liquide. Il n'existe pas de relation chimique entre les molécules de gaz et les molécules d'eau. Dans le cas où le gaz réagit avec certaines molécules du liquide, il n'est plus comptabilisé comme dissous.

La solubilité de l'oxygène dans un liquide est donnée par la loi de HENRY. La loi énonce que la concentration en gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle de ce gaz dans l'atmosphère. Cette loi s'applique à tous les gaz faiblement solubles et a, pour l'oxygène, l'expression suivante :

$$P_{O_2} = H \cdot C_{O_2}^* \quad (5)$$

où : P_{O_2} pression partielle de l'oxygène dans le gaz (Pa)

H constante de Henry pour l'oxygène ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
pour l' O_2 dans l'eau : $H = 73050$ (Roustan, 2003)

$C_{O_2}^*$ concentration en oxygène à l'équilibre, c'est-à-dire sa solubilité ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

Dans l'équation 5, nous avons omis la fugacité gaz et liquide car nous travaillons dans des milieux très dilués.

La constante de HENRY H est fonction de la nature du liquide et de sa température :

- Pour une température donnée, les valeurs de H sont différentes dans l'eau, dans les moûts ou dans les vins. En général, les sels et les sucres présents dans ces milieux entraînent une augmentation de la constante de Henry par rapport à celle de l'eau (~ 10%) et donc une diminution de la solubilité de l'oxygène (tableau 1.1). La solubilité de l'oxygène dépend de la teneur en alcool. Elle commence par diminuer lorsque la concentration en éthanol augmente puis réaugmente pour de très fortes teneurs en alcool (cas des eaux de vie).

Tableau 1.1. Solubilité de l'oxygène à l'équilibre de saturation (100%) à 20°C et pression normale (pression partielle = 188 hPa) (Moutounet et Mazariuc, 2001)

Solutions	Eau distillée	Solution de NaCl de salinité 30g.L ⁻¹	Jus de raisin	Ethanol 10%v/v	Ethanol 66% v/v 3 g d'extrait sec
Concentration d'oxygène mg.L ⁻¹	9.2	7.4	6.5	8.4	15

- La température est un facteur de variation de H plus important dont il convient de tenir compte : la solubilité de l'oxygène diminue avec l'augmentation de la température (figure 1.1).

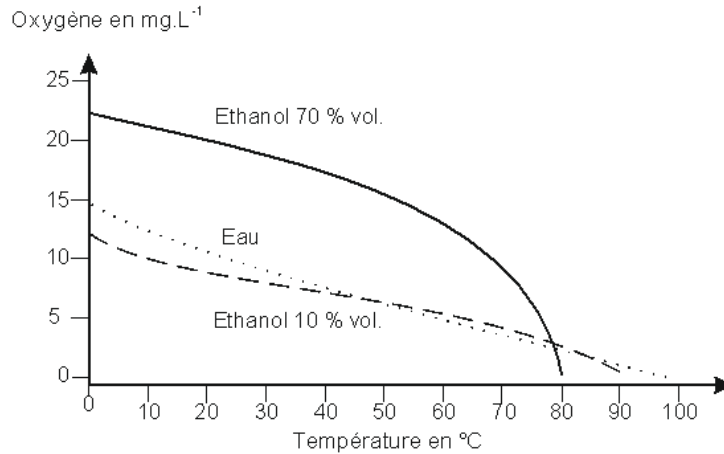


Figure 1.1. Solubilité de l'oxygène dans les milieux hydroalcooliques en fonction de la température à pression atmosphérique (Schlapfer et al., 1949)

A même température, la solubilité de l'oxygène varie peu en fonction des vins même si elle semble plus faible pour les vins plus concentrés en matières sèches.

1.1.3. Transfert d'oxygène dans les milieux liquides

Le transfert d'oxygène a été très étudié dans le domaine du traitement des eaux usées où les effluents sont généralement épurés par des procédés intensifs à l'aide d'une biomasse aérobie. Il a été montré que le transfert d'oxygène est fonction de nombreux paramètres (Cumby, 1987). Dans le cas du vin, il est généralement considéré que le transfert de l'oxygène dans le vin est total et qu'il n'est pas fonction des paramètres environnementaux (Lemaire, 1995). Ces observations ne sont pas reliées à des études scientifiques et partent seulement du constat que les quelques mesures d'oxygène dans les ciels gazeux des cuves seraient toujours nulles.

Pour oxygéner un moût ou un vin, la technique de micro-oxygénation consiste à disperser dans celui-ci des bulles d'oxygène générées à partir d'un média poreux. Le transfert d'oxygène dans la phase liquide s'effectue selon les étapes décrites sur la figure 1.2, dans le cas de la présence de microorganismes dans la solution oxygénée.

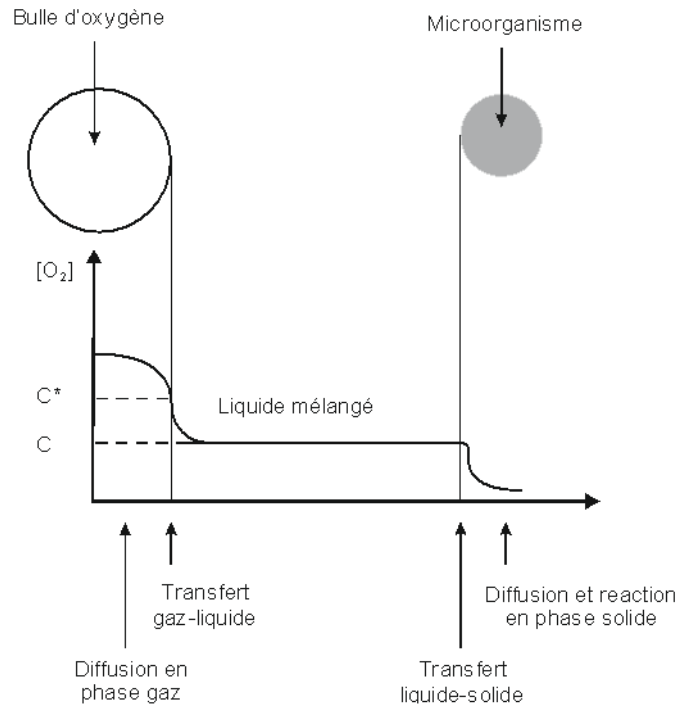


Figure 1.2. Les différentes étapes du transfert de gaz (Riba, 1990)

L'oxygène diffuse au travers de l'interface gaz-liquide et se retrouve dans la phase liquide considérée mélangée. En présence d'un microorganisme en suspension dans le liquide, ou de toute autre particule consommatrice, il faut ajouter, aux deux étapes précédentes, le transfert du cœur du liquide à l'interface liquide-solide ainsi qu'à l'intérieur de la particule solide, la diffusion étant couplée à la réaction de consommation de l'oxygène.

Le transfert du gaz dans le liquide est régi par des phénomènes physico-chimiques pouvant être décrits par le modèle du double film de Lewis et Whitman (1924). La figure 1.3 schématise le transfert d'oxygène lors de la micro-oxygénation d'un vin.

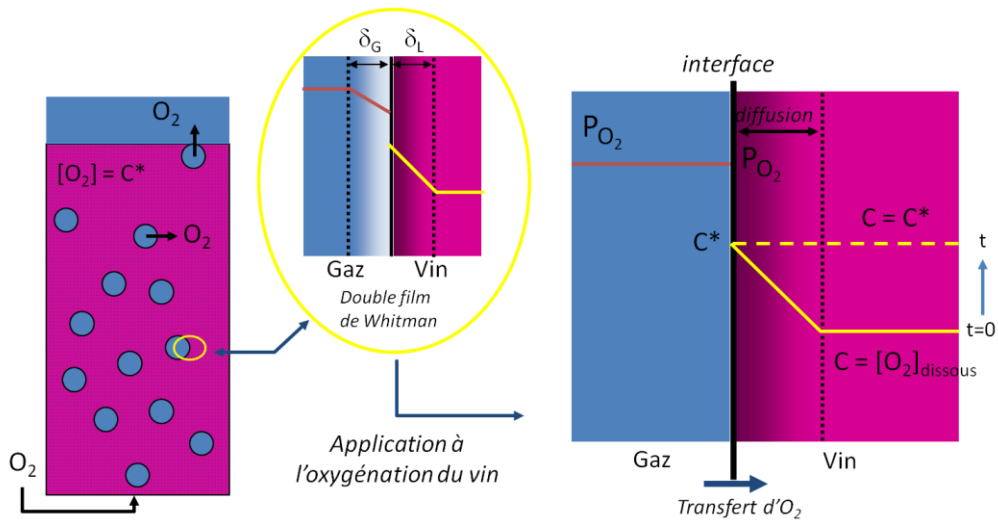


Figure 1.3. Transfert d’oxygène dans un vin – théorie du double film

La quantité d’oxygène transférée par unité de temps (Q) pour un réacteur de volume V , dans lequel l’aire spécifique de l’interface gaz-liquide est a , se calcule par l’équation suivante :

$$Q = k_L \cdot a \cdot V \cdot (C_{O_2}^* - C_{O_2}) \quad (6)$$

- Où :
- Q quantité d’oxygène transférée par unité de temps ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)
 - k_L coefficient de transfert de matière entre phases ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
 - a aire spécifique de l’interface gaz/liquide ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$)
(nombre de bulles \times aire spécifique d’une bulle)
 - V volume du réacteur (m^3)
 - $C_{O_2}^*$ concentration en oxygène à l’équilibre ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
 - C_{O_2} concentration de l’oxygène dans le milieu ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

Le coefficient de transfert de matière k_L dépend de la nature des phases et des conditions hydrodynamiques régnant à l’interface des phases. Les coefficients de diffusion dans les gaz sont environ 10^4 fois plus élevés que dans les liquides et l’oxygène est peu soluble dans l’eau. L’étape de diffusion en phase gaz est beaucoup plus rapide que celle du transfert en phase liquide. C’est donc cette dernière qui détermine la vitesse globale du processus de transfert de matière. Le coefficient de transfert de matière côté gaz est ainsi négligé. Le coefficient de

transfert côté liquide k_L est considéré comme égal au coefficient de transfert global K_L . (Deckwer et Schumpe, 1993).

Il n'est pas aisé de séparer expérimentalement le coefficient de transfert de matière k_L de l'aire spécifique interfaciale a . C'est pourquoi, pour un milieu donné, la capacité d'aération d'un réacteur est caractérisée par le produit $k_L \cdot a$ (s^{-1}) appelé coefficient volumique de transfert. Ce coefficient global de transfert $k_L \cdot a$ rend compte de la qualité du transfert de gaz à une phase liquide. Plus ce coefficient est élevé, meilleur est le transfert.

$k_L \cdot a$ est, quant à lui, plus accessible par l'expérience. Il se détermine expérimentalement par le suivi des cinétiques de saturation et à partir de l'équation suivante :

$$\frac{dC}{dt} = k_L \cdot a \cdot (C_{O_2}^* - C_{O_2,i}) \quad (7)$$

$k_L \cdot a$ est obtenu en intégrant l'équation 7 :

$$k_L \cdot a \cdot t = \ln \left[\frac{(C_{O_2}^* - C_{O_2,i})}{(C_{O_2}^* - C_{O_2,t})} \right] \quad (8)$$

- où,
- $C_{O_2,t}$ concentration en oxygène dissous au temps t ($mol \cdot m^{-3}$)
 - $C_{O_2}^*$ concentration en oxygène à l'équilibre ou à saturation ($mol \cdot m^{-3}$)
 - $C_{O_2,i}$ concentration initiale en oxygène dissous ($mol \cdot m^{-3}$)
 - k_L coefficient de transfert de matière ($m \cdot s^{-1}$)
 - a surface spécifique de l'interface gaz/liquide ($m^2 \cdot m^{-3}$)

En traçant la droite $\ln \left[\frac{(C_{O_2}^* - C_{O_2,i})}{(C_{O_2}^* - C_{O_2,t})} \right]$ en fonction du temps, $k_L \cdot a$ (s^{-1}) correspond à son coefficient directeur.

Dans le cas d'un régime homogène observé pour les faibles débits de gaz (vitesse de montée des bulles $< 5 \text{ cm} \cdot s^{-1}$), la taille des bulles et la rétention gazeuse sont contrôlées par le type de distributeur de gaz et les propriétés physico-chimiques du système gaz-liquide utilisé.

Le taux de rétention de la phase gazeuse (ε) est une caractéristique hydrodynamique importante des colonnes à bulles, car il contribue à la détermination d'autres paramètres : nature des régimes d'écoulement, coefficients de transfert et aire interfaciale. Ce taux est défini comme étant le rapport du volume occupé par les bulles au volume total de la dispersion gaz-liquide.

Bien qu'il existe des résultats contradictoires dans la littérature, de façon générale, certains effets apparaissent :

- Le $k_L a$ diminue lorsque la viscosité du liquide augmente et donc le transfert d'oxygène peut devenir un facteur limitant dans le cas des fermentations aérobies. Cette baisse a été attribuée à une diminution importante de l'aire interfaciale et du coefficient de transfert de matière côté liquide (Schumpe et Deckwer, 1982 cité par Gourich, 2006).

- Le $k_L a$ diminue lorsque la tension superficielle du liquide s'accroît (Akita et Yoshida, 1973 ; Hikita et al., 1981). La présence de tensioactifs va diminuer la tension superficielle du liquide, c'est-à-dire réduire les forces de cohésion entre les molécules d'eau et favoriser les phénomènes d'adsorption aux interfaces gaz-liquide, provoquant une augmentation de la résistance au transfert (Painmanakul et Hébrard, 2008). Pour les liquides faiblement visqueux, la tension superficielle a un effet important sur la taille des bulles à petits débits de gaz. Même si quelques tendances ont été dégagées, l'influence de la tension superficielle du liquide sur les bulles formées n'en demeure pas moins délicate à évaluer. La complexité associée à ce paramètre est liée à son interdépendance avec d'autres paramètres :

- la mouillabilité de l'orifice et sa forme
- la viscosité et la masse volumique du liquide
- le régime du bullage (débit de gaz)
- le système d'injection du gaz (orifices rigides ou flexibles, volume de chambre...).

Tous ces paramètres ayant un impact direct sur les phénomènes de diffusion et d'adsorption des molécules de soluté (ou de tensioactifs) à l'interface de la bulle, l'action de la tension superficielle sur les bulles formées sera variable. Récemment, Hébrard et al. (2009) ont étudié avec une approche originale les coefficients de transfert de matière côté liquide en déterminant les coefficients de diffusion à l'interface gaz-liquide en présence de tensio-actifs. Les résultats montrent que les diminutions des coefficients de transfert de matière à l'interface gaz-liquide sont directement corrélées avec la réduction des coefficients de diffusion de l'oxygène.

- Le $k_L.a$ augmente avec la force ionique (Chang et al., 1986 cité par Gourich, 2006).
- La plupart des auteurs (Garcia-Ochoa et al., 1997 ; Behkich et al., 2002) confirment que $k_L.a$ diminue en présence de particules et dépend de la dimension et de la densité des particules présentes.

1.2. L'OXYGENE ET LE VIN

La dissolution de l'oxygène dans les moûts et les vins s'opère lors d'un contact oxygène-vin. Des déterminations en oxygène dissous réalisées proche de la surface du vin au contact de l'air montrent que le gradient de concentration en oxygène dissous se situe seulement dans les dix premiers centimètres : en effet, des valeurs de $1000 \mu\text{L.L}^{-1}$ ont été mesurées à 2 cm de la surface, $100 \mu\text{L.L}^{-1}$ à 5 cm et $20 \mu\text{L.L}^{-1}$ à de 10 cm au-dessous de la surface (Moutounet et Mazariuc, 2001). Ce contact oxygène-vin peut être recherché lors d'opérations d'aération (les soutirages à l'air incorporent de 3 mg.L^{-1} jusqu'à la concentration à saturation en oxygène), d'hyper-oxygénation et de micro-oxygénation. Il peut en outre être préjudiciable à la qualité du vin lorsqu'il intervient au cours de filtrations, d'un abaissement de température ou encore lors de l'embouteillage comme indiqué sur la figure 1.4.

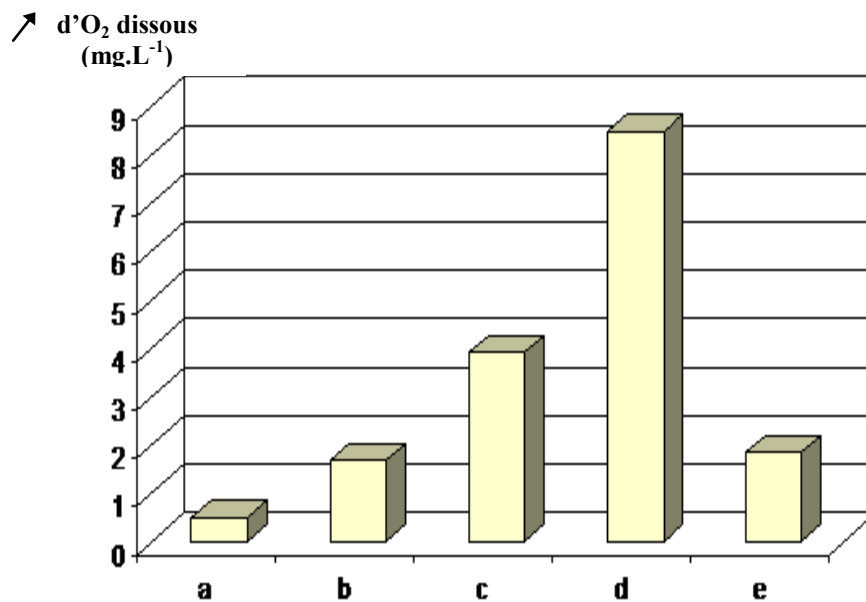


Figure 1.4. Enrichissement en oxygène dissous en fonction de différents traitements du vin (a : filtration sur kieselgur ; b : centrifugation ; c : abaissement de température ; d : stabilisation tartrique continue ; e : embouteillage) (Castellari et al., 2004)

L'oxygène contenu dans l'atmosphère se dissout aisément dans les moûts de raisins et les vins. Mais, à l'inverse de l'azote et du dioxyde de carbone, ce gaz, une fois dissous, est rapidement consommé et investi dans diverses réactions chimiques avec les composés présents dans le moût ou le vin. Cet apport d'oxygène peut être variable tout au long de l'élaboration du vin.

1.2.1. Apport d'oxygène dans les moûts

L'oxygène entre en solution dans des proportions souvent importantes (quelques mg.L^{-1} à plusieurs dizaines de mg.L^{-1}) au cours d'une récolte mécanique (écrasement des baies), ou encore lors du foulage ou du pressurage des baies de raisin. Les moûts de raisin sont généralement protégés des oxydations par le biais du sulfitage. Le dioxyde de soufre (SO_2) ajouté n'agit pas sur la dissolution de l'oxygène, par contre, il inhibe les réactions d'oxydation qui en découlent et qui détruisent la plupart des arômes variétaux. Cependant, une technique d'hyper-oxygénation des moûts, avant fermentation alcoolique, a été proposée : il s'agit d'incorporer au moût d'importantes quantités d'oxygène afin d'oxyder les polyphénols qui précipitent en formant un dépôt brunâtre (Getaz et Fabre, 1990 ; Schneider, 1991). Ce dépôt est alors éliminé au moment du débourbage, ce qui permet d'assurer une meilleure stabilité physico-chimique des vins blancs vis-à-vis de l'oxydation. Cette technique n'est pas pratiquée sur les moûts de vin rouge mais son impact sur la vinification en blanc a déjà été étudié (Artajona et al., 1990 ; Blanck, 1990 ; Dubourdiou et Lavigne, 1990 ; Meistermann, 1990). L'hyper-oxygénation des moûts nuit à l'arôme variétal du vin (Boulton et al., 1995) et cette technique est employée pour les vins spéciaux de type rancio, dont les caractères particuliers résultent d'une intensité d'oxydation au cours de l'élaboration (Ribereau-Gayon, 2004).

1.2.2. Apport d'oxygène dans les vins

L'oxygène intervient positivement à de multiples reprises dans le schéma de vinification. *Lors de la fermentation alcoolique*, l'apport d'oxygène peut être nécessaire au bon déroulement de la fermentation alcoolique. La pratique du remontage avec aération a pour but d'activer la fermentation. En effet, l'oxygène permet une meilleure croissance cellulaire par son action sur la biosynthèse des acides gras et des stérols (Strehaiano, 1990). Le rôle de l'oxygène et des stérols a été analysé par Larue (1978) et Lafon Lafourcade et Larue (1981) qui ont défini le concept de facteur de survie et l'ont appliqué aux problèmes des arrêts de fermentation. En absence d'oxygène, les acides gras à moyenne chaîne, produits du métabolisme de la levure, inhibent l'activité des levures (Bardi et al., 1999). Sablayrolles et

Barre (1986) ont estimé que les besoins en oxygène se situent entre 10 et 20 mg.L⁻¹ pour l'ensemble du cycle fermentaire. Cependant, des essais ultérieurs sur différents moûts en fermentation ont montré qu'une concentration de 5 mg.L⁻¹ serait suffisante (Sablayrolles et al., 1995 cité par Lemaire, 1995). Cet ajout, effectué dans la phase maximale de croissance des levures, améliore les cinétiques de fermentation et diminue les risques d'arrêts de fermentation en augmentant la viabilité cellulaire en fin de fermentation (Sablayrolles, 1990). L'addition d'oxygène n'est plus recommandée en fin de fermentation alcoolique, quand le vin a un titre alcoométrique volumique (TAV) supérieur à 10%, car les levures ne consomment plus de nutriments, dont l'oxygène (Comfort, 2008). L'ajout d'oxygène au bon moment, lors de la fermentation alcoolique, couplé à l'ajout d'azote assimilable, diminue de façon importante les risques d'arrêt de la fermentation (du Toit et al., 2006).

Au cours de l'élevage d'un vin, l'apport d'oxygène (par la barrique ou par micro-oxygénation) peut avoir un effet structurant en favorisant notamment la stabilisation de la couleur, la dégradation des caractères végétaux et la disparition des goûts de réduct (Lemaire, 1995). Glories et Bondet de la Bernardie (1990) ont résumé l'ensemble des évolutions des composés phénoliques dans le vin rouge. L'oxygène de l'air qui se dissout dans le vin joue un rôle essentiel dans ces interactions (figure 1.5).

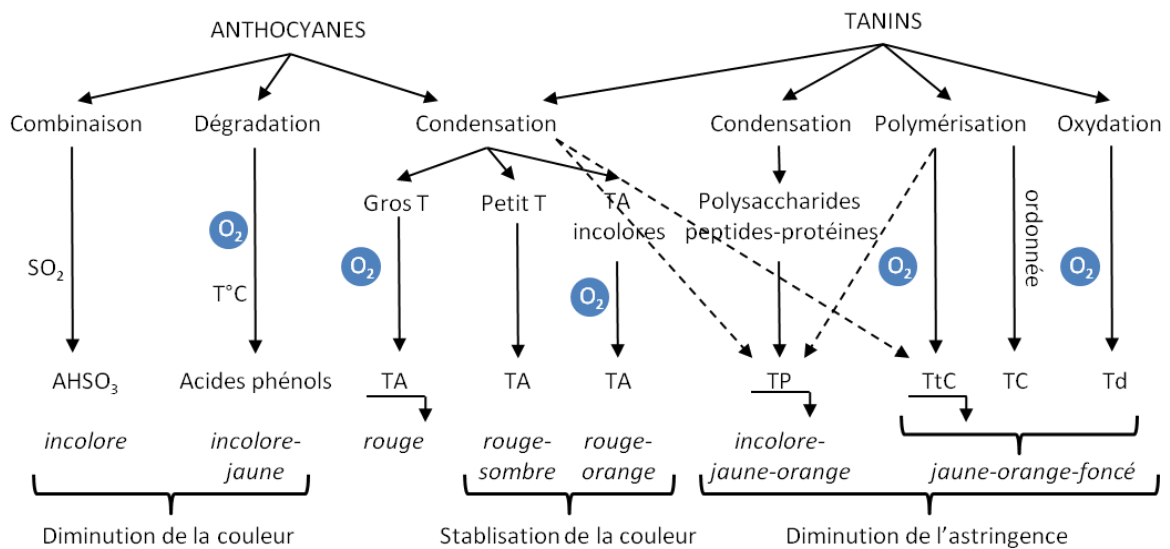


Figure 1.5. Evolution des composés phénoliques au cours de la conservation du vin rouge.

Influence des réactions impliquant les anthocyanes et les tanins sur les caractères organoleptiques (Glories et Bondet de la Bernardie, 1990).

A – anthocyanes, T – tanins, TA- combinaison tanins-anthocyanes, TP – combinaison tanins-polysaccharides et tanins-protéines, TtC – tanins très condensés, TC – tanins condensés, Td – tanins dégradés, \downarrow - précipitation

L'oxygène intervient dans les phénomènes de dégradation des anthocyanes, de condensation tanins-anthocyanes, de polymérisation des tanins et d'oxydation des tanins.

Les phénomènes de condensation sont ceux qui sont recherchés pour la stabilisation de la couleur des vins rouges. Les polyphénols ont la particularité d'interagir avec d'autres composés polyphénoliques pour créer des réseaux polymériques ou même s'auto-associer par un processus d'empilement des noyaux aromatiques. Ces phénomènes sont appelés co-pigmentation inter et intramoléculaire. La co-pigmentation des anthocyanes avec des acides phénoliques ou des flavanols dans le vin est la première étape vers la formation de pigments polymériques plus stables et contribue à la couleur des vins et à son évolution au cours du vieillissement (Lorenzo et al., 2005). L'oxygène permet aussi de diminuer l'astringence des vins par des phénomènes de condensation avec les protéines et les polysaccharides. Dans les vins blancs, la présence de l'oxygène doit être parfaitement maîtrisée car ils sont très sensibles à l'oxydation. Par exemple, Lavigne et al. (2008) indiquent que les phénomènes oxydatifs sont à l'origine des fortes teneurs en sotolon retrouvées dans les vins blancs. Les concentrations en sotolon sont corrélées avec les teneurs en oxygène retrouvées en bouteille (de 5 à 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Les concentrations en sotolon dans les vins rouges seraient plus faibles en raison de la présence des composés polyphénoliques qui ralentissent les phénomènes oxydatifs et s'opposent à l'accumulation de l'éthanal indispensable à la formation du sotolon.

Les besoins en oxygène sont estimés à environ 30 mg.L^{-1} pour les vins blancs et à 80 mg.L^{-1} pour les vins rouges (Singleton, 1979 et 1989 ; Boulet et Moutounet, 1998).

Au cours d'un élevage en barriques, le bilan sur l'apport d'oxygène est délicat, puisqu'aux apports technologiques (soutirage, ouillage...) se rajoutent les apports liés au passage d'oxygène au travers de la paroi de la barrique (diffusion de gaz). Ribereau-Gayon (1931) a établi que le transfert d'oxygène de l'air à travers le bois est cependant limité : en effet, l'enrichissement constaté sur une durée de 1 an est de 2 à 5 mg.L^{-1} d'oxygène. Il a été démontré que les vins élevés en barriques ne contiennent généralement que des traces d'oxygène dissous ($< 50 \mu\text{g.L}^{-1}$) (Pontallier, 1981). L'élevage en barriques entraîne donc une dissolution lente et continue d'oxygène.

Lorsque le vin est élevé en cuve, pour pallier l'absence de ce flux lent d'oxygène, la micro-oxygénation permet d'apporter continuellement des quantités d'oxygène toujours inférieures à la consommation instantanée, de sorte qu'il n'y ait jamais d'accumulation d'oxygène dans le vin (Moutounet et al., 1995 et 2000).

Au cours du vieillissement en bouteilles, Lopes (2005) a mis en évidence que les taux de diffusion de l'oxygène sont différents suivant le type d'obturateur utilisé, avec une diffusion

plus importante lors du premier mois suivant l'embouteillage. Les niveaux de perméabilité sont différents suivant la qualité et la constitution du bouchon : liège aggloméré (perméabilité réduite), liège naturel (perméabilité intermédiaire) ou synthétiques (perméabilité élevée). Ce paramètre est généralement indépendant de la position de stockage des bouteilles (essais réalisés sur 12 mois) et varie entre $2,5 \text{ mg.L}^{-1}.\text{mois}^{-1}$ à $9,5 \text{ mg.L}^{-1}.\text{mois}^{-1}$. Ces apports d'oxygène participent au vieillissement du vin en bouteilles.

1.2.3. Consommation de l'oxygène dans les vins

La présence de l'oxygène dans les vins, à la suite de sa dissolution, n'est pas un état stable dans le temps. L'oxygène se trouvant dissous est progressivement consommé par divers substrats à des cinétiques différentes en fonction de nombreux paramètres. Ainsi, un vin saturé en oxygène consomme cet oxygène en l'espace d'une à plusieurs semaines et sa vitesse de consommation dépend de la température (figure 1.6).

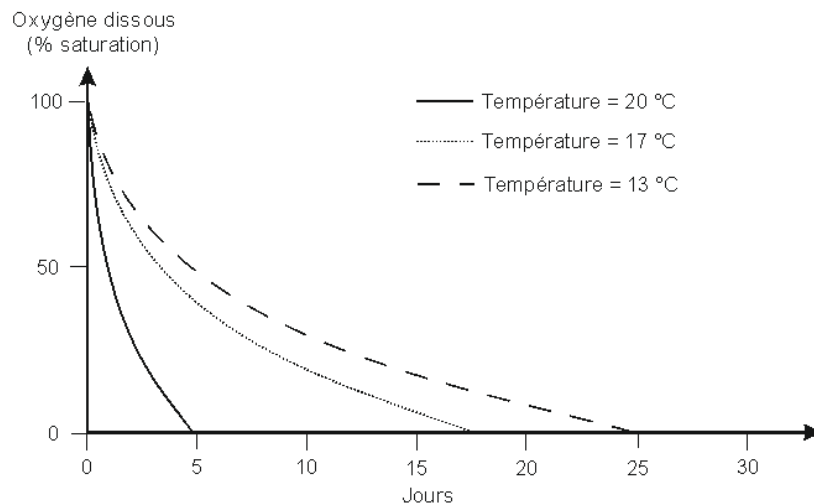


Figure 1.6. Consommation d'oxygène en fonction de la température (www.oenodev.com)

Les vins rouges ont une cinétique de consommation d'oxygène plus rapide que les vins blancs (figure 1.7).

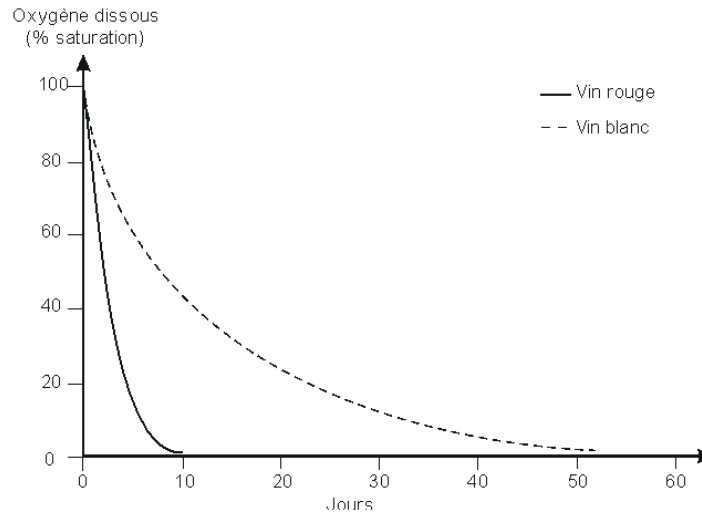


Figure 1.7. Consommation d'oxygène après saturation en fonction du temps. (Moutounet et Mazariuc, 2001)

Le vin a une très forte capacité à consommer l'oxygène. Ainsi, un vin serait capable de dissoudre de 10 à 100 fois la saturation (Singleton et al., 1987). Cette capacité de consommation d'un vin est d'autant plus importante que le pH du vin est élevé.

Dans les vins rouges, les composés phénoliques (anthocyanes et tanins catéchiques) provenant du raisin sont les principaux consommateurs de l'oxygène dissous. D'autres corps peuvent prendre part à des réactions d'oxydation comme l'éthanol qui est à l'origine de la formation d'éthanal et l'anhydride sulfureux SO_2 . La répartition entre les différents consommateurs d'oxygène est présentée figure 1.8a. Les polyphénols restent les principaux consommateurs d'oxygène avec 64,6%, puis l'éthanol avec 23,3% et enfin le SO_2 avec 12,1%.

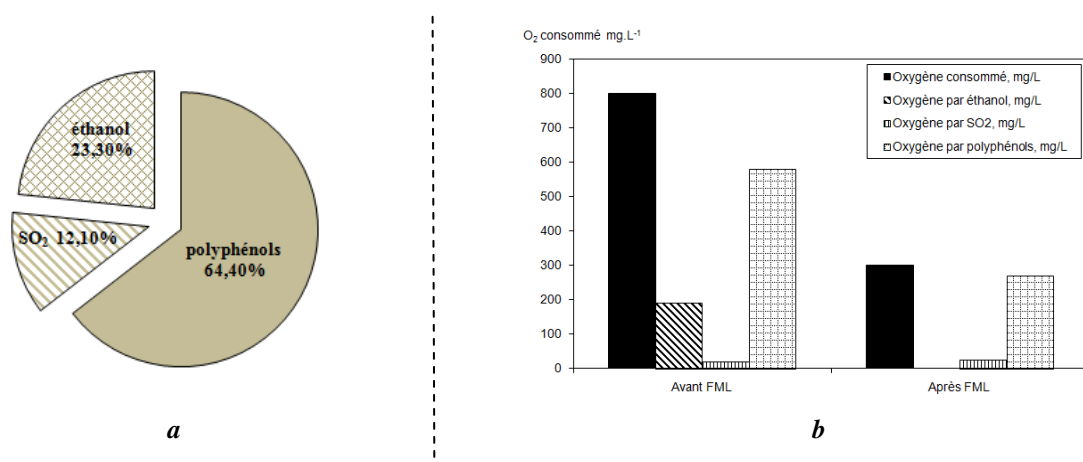


Figure 1.8. Les consommateurs d'oxygène dans le vin : a – répartition des principaux consommateurs ; b – comparaison entre un Pinot Noir du canton de Vaud 1988 avant la fermentation malolactique et le même Pinot Noir après la fermentation malolactique. (Fabre, 1994)

Cependant, la consommation d'oxygène ne dépend pas de la concentration en polyphénols totaux mais de leur qualité (Lemaire, 1995).

Fabre (1994) a comparé la consommation d'oxygène entre un vin avant fermentation malolactique et le même vin après fermentation malolactique et stabilisation chimique au SO₂ (figure 1.8b). La consommation totale en oxygène du vin passe de 760 mg.L⁻¹ à 285 mg.L⁻¹ après les opérations de fermentation malolactique et le sulfitage (50 mg.L⁻¹). Il y a eu « stabilisation » du vin. Ces mesures montrent que la part d'oxygène ayant réagi avec les polyphénols a diminué de moitié après les opérations de « stabilisation ». Par contre, elle contribue à la quasi-consommation de l'oxygène après fermentation malolactique.

Fornairon et al. (1999) ont quantifié la capacité des lies de vinification (*Saccharomyces cerevisiae*) à consommer l'oxygène. Cette capacité semble variable suivant la souche de levures utilisée et décroît de manière sensible dès la fin de la fermentation alcoolique, tout en se maintenant de façon significative pendant au moins six mois d'élevage. Différents vins étudiés en présence de lies au cours de leur vieillissement à 14°C (vins blancs et rouges) présentent une capacité importante de consommation d'oxygène comprise entre 500 à 1000 µg.L⁻¹.h⁻¹ à 20°C (figure 1.9). Dans tous les cas, l'aptitude des vins à consommer l'oxygène décroît de façon notable après l'application d'un traitement susceptible de diminuer les teneurs en lies (décantation, centrifugation ou filtration sur 0,8 µm). Un traitement thermique des lies permet de diminuer de façon sensible leur capacité à consommer l'oxygène.

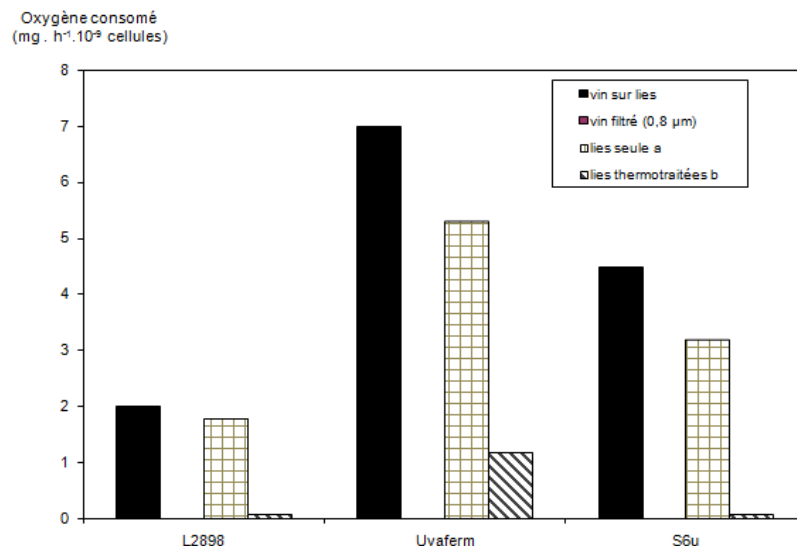


Figure 1.9. Vitesses de consommation d'oxygène mesurées à 20°C – Vin blanc (cépage Ugni blanc) conservé 6 mois à 14°C en présence de lies (populations : souche L2898, 3·10⁸ UFC.mL⁻¹ ; souche Uvaferm, 1,7·10⁸ UFC mL⁻¹ ; souche S6u, 7·10⁷ UFC.mL⁻¹) (Fornairon et al., 1999)

a : lies resuspendues à même densité dans un tampon citrate/maltate 0,003 M (pH 3,5)
b : traitement thermique pendant 40 minutes

1.3 LA MICRO-OXYGENATION DES VINS : ASPECTS TECHNIQUES

Le contrôle de l'apport de l'oxygène pendant la phase d'élevage d'un vin doit être maîtrisé car il conditionne les modifications physico-chimiques et organoleptiques. La technique de micro-oxygénation, permettant un apport défini d'oxygène pur, est désormais reconnue dans l'élaboration d'un vin rouge. La micro-oxygénation a pour objectif d'introduire une quantité d'oxygène inférieure à celle qui est consommée par le vin. Ainsi, aucune concentration en oxygène ne doit théoriquement être mesurée dans le vin au cours de la micro-oxygénation. Même s'il est encore difficile aujourd'hui de prévoir les quantités d'oxygène dont un vin a besoin, l'expérience des professionnels et la dégustation permettent de «piloter» ces apports d'oxygène. L'amélioration des connaissances des mécanismes de transfert de l'oxygène dans les vins d'une part et de sa consommation d'autre part favorise le développement de la micro-oxygénation.

1.3.1. Système d'apport de l'oxygène

L'oxygène est apporté sous forme de fines bulles d'oxygène produites par un poreux céramique ou métallique de petite dimension (quelques cm^2) et dont la taille des pores est d'environ 2 à 3 μm (figure 1.10). Les systèmes de micro-oxygénation actuels permettent de piloter précisément l'injection d'oxygène dans les vins. Les valeurs sont données en $\text{mL.L}^{-1}.\text{mois}^{-1}$ ou $\text{mg.L}^{-1}.\text{mois}^{-1}$ et peuvent être réglées en fonction des vins et de leurs paramètres environnementaux (température, hauteur de cuve,...). Les micro-oxygénateurs fonctionnent avec de l'oxygène pur dosé précisément grâce à la détente d'un volume de gaz précis. Ce volume à basse pression est ensuite injecté dans le vin par le média poreux positionné au bas de la cuve. Les doses injectées tiennent compte du volume de la cuve et en particulier de sa hauteur (hauteur de liquide) puisqu'elle conditionne le réglage de la pression du gaz et donc les quantités d'oxygène injectées. Un débit de gaz quasi-régulier est obtenu par le réglage du système de remplissage et de détente d'oxygène.

1.3.2. Quantités d'oxygène apportées au vin

Chaque vin est spécifique et il est nécessaire d'ajuster les quantités d'oxygène tout au cours de l'injection afin d'obtenir les caractères souhaités du vin. Il n'y a pas de règles précises pour les quantités d'oxygène apportées en micro-oxygénation. Elle est généralement pratiquée à

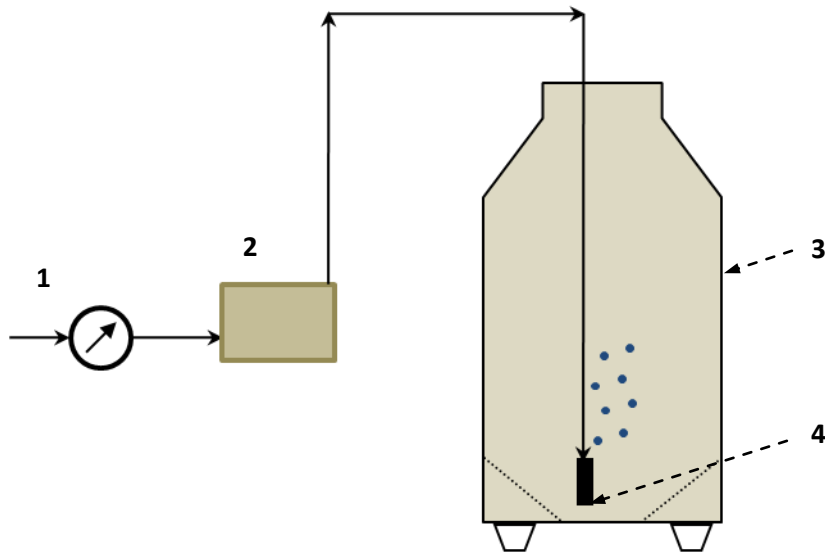


Figure 1.10. Schéma de la mise en place de la micro-oxygénation

- 1 – Alimentation en oxygène ; 2 – Système de la micro-oxygénation (chambre de dosage) ;
3 – Cuve de vin ; 4 – Media poreux

deux étapes clés de la vinification : après fermentation alcoolique et après fermentation malolactique en élevage. Pour une même quantité totale d'oxygène transférée au vin, un apport ménagé va favoriser la stabilisation de la couleur, la dégradation des caractères végétaux et la disparition des goûts de réduit tout en protégeant mieux le vin final contre l'oxydation. La micro-oxygénation après la fermentation alcoolique permet la formation de ponts éthanol entre les anthocyanes et les tanins et permet la diminution des caractères végétaux éventuels (Drinkine et al., 2007). Cette période est importante pour la structuration et la stabilité des vins rouges. Les valeurs classiques sont comprises entre $10 \text{ mg.L}^{-1}.\text{mois}^{-1}$ et $40 \text{ mg.L}^{-1}.\text{mois}^{-1}$ pendant 3 à 15 jours, ce qui correspond à des quantités d'oxygène introduites suivant les vins qui varient de 5 à 25 mg.L^{-1} (4 à 17 mL.L^{-1}). Au cours de l'élevage, la micro-oxygénation permet la structuration, la polymérisation des composés phénoliques avec une augmentation de l'intensité colorante et contribue à l'expression aromatique des vins. Les vins sont plus stables et moins durs, ce qui les rend aussi plus fruités et moins sensibles à l'oxydation. Les quantités d'oxygène introduites sont plus basses de $0,5$ à $5 \text{ mg.L}^{-1}.\text{mois}^{-1}$ sur des durées très variables suivant les vins mais restent faibles et généralement inférieures à 6 mg.L^{-1} . Les vins micro-oxygénés ont tendance à être réducteur, ce qui peut amener à faire suivre la période de

micro-oxygénation par un apport plus ponctuel et intense d'oxygène (cliquage) (Mietton-Peuchot, 2008).

Actuellement, les travaux de recherche se focalisent essentiellement sur l'identification des composés du vin consommateurs d'oxygène (Lavigne et al., 2008 ; Gomez-Plaza et Cano-Lopez, 2010) mais il n'existe pas d'études sur le transfert d'oxygène dans les vins ni d'études sur les phénomènes de transfert impliquant des bulles de si faibles dimensions (quelques centaines de microns). Toutes les publications existantes sont en milieu aqueux avec des bulles de l'ordre du millimètre et plus, et des débits beaucoup plus importants que ceux rencontrés lors de l'injection d'oxygène dans le moût ou le vin (Painmanakul, 2005).

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

2.1. METHODES DE MESURE D'OXYGENE DISSOUS.....	38
2.1.1. Mesure électrochimique : la polarographie	38
2.1.2. Mesure optique : le principe de la luminescence.....	39
2.1.3. Détermination de l'oxygène dissous	40
2.2. METHODES DE MESURE DU DIOXYDE DE CARBONE DISSOUS.....	42
2.2.1. Mesure titrimétrique	42
2.2.1.1. Principe de la mesure.....	42
2.2.1.2. Mode opératoire.....	43
2.2.1.3. Calcul.....	43
2.2.2. Mesure d'expansion volumique multiple– CarboQC.....	43
2.2.2.1. Principe.....	43
2.2.2.2. Mode opératoire.....	44
2.3. MESURES ANALYTIQUES	46
2.3.1. Paramètres physico-chimiques	46
2.3.1.1. Titre alcoométrique volumétrique	46
2.3.1.2. Acidité totale.....	46
2.3.1.3. Acidité volatile	47
2.3.1.4. Teneur en sucres, méthode de Fehling	47
2.3.1.5. SO ₂ libre et SO ₂ total	47
2.3.1.6. Matières en suspension	48
2.3.1.7. Matières sèches.....	48
2.3.2. Caractéristiques chromatiques.....	48
2.3.2.1. Intensité colorante.....	49
2.3.2.2. Teinte	49
2.3.2.3. Détermination des caractéristiques chromatiques selon CIELab	49
2.3.3. Indices concernant les composés phénoliques	50
2.3.3.1. Indice des polyphénols totaux (IPT).....	50
2.3.3.2. Dosage des anthocyanes	50
2.3.3.3. Dosage des tanins totaux	51
2.3.3.4. Indices caractéristiques des tanins	51
2.3.3.5. Indices caractéristiques de la couleur	52
2.4. DENOMBREMENTS MICROBIOLOGIQUES	52

Dans ce chapitre, ne sont développées que les mesures de gaz dissous et les analyses, les équipements utilisés et les conditions opératoires ayant été spécifiques pour chaque expérimentation. Les réacteurs, colonnes et cuves ainsi que les protocoles expérimentaux spécifiques seront détaillés dans les chapitres correspondants.

2.1. METHODES DE MESURE D'OXYGENE DISSOUS

Le travail porte sur l'étude du transfert d'oxygène dans les moûts et les vins. Ainsi, une attention particulière est portée à la mesure de l'oxygène dissous. Deux principes permettent la mesure de l'oxygène dissous : la méthode électrochimique et la méthode optique.

2.1.1. Mesure électrochimique : la polarographie

Un oxymètre à sonde polarographique (figure 2.1) est constitué par une électrode à oxygène (électrode de Clark) (Clark et al., 1953), formée d'une cathode de métal noble (or, platine ou rhodium) et d'une anode d'argent. Les électrodes sont plongées dans un électrolyte (en principe KCl) entre lesquelles est maintenue une différence de potentiel de 0,7 V.

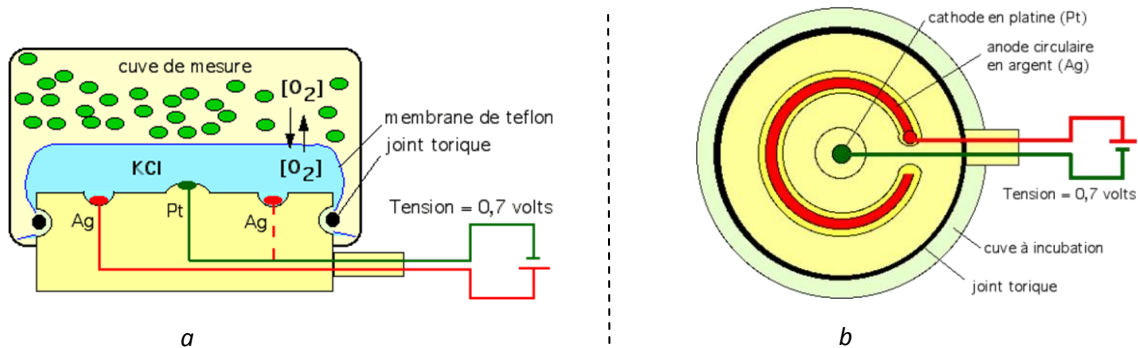
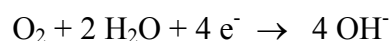
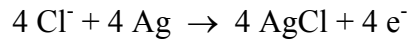


Figure 2.1. Schéma d'une sonde polarographique : vue en coupe (a), vue de dessus (b)

L'oxygène dissous dans l'électrolyte, sous l'incidence de la tension entre les électrodes, va se réduire à la cathode suivant la réaction :



Suivi d'une oxydation à l'anode :



Les réactions produisent un courant très faible, qui est proportionnel à la concentration en oxygène du milieu dans lequel baigne l'électrode et donc proportionnel à la concentration en oxygène qui a traversé la membrane. D'où cette méthode suppose un étalonnage qui dépend de la nature de la solution étudiée. Le courant produit est amplifié et mesuré. Une membrane de téflon, perméable à l'oxygène dissous, permet d'isoler l'électrolyte du liquide à analyser. La mesure d'oxygène dissous se fait sous la membrane, dans la solution. Le capteur d'oxygène consommant un peu d'oxygène dans l'électrolyte, il est nécessaire de renouveler la couche de liquide au niveau de la membrane par une agitation de la solution.

2.1.2. Mesure optique : le principe de la luminescence

La méthode optique de mesure de l'oxygène dissous repose sur le phénomène physique de luminescence. Il s'agit de la propriété qu'ont certains composés (luminophores) à émettre de la lumière lorsqu'ils sont excités par un stimulus autre que la chaleur. Dans le cas du principe de la mesure par luminescence, c'est un rayonnement lumineux qui joue le rôle de stimulus (LDO - Sonde d'oxygène, 2010). En associant un luminophore approprié à une longueur d'onde adéquate de lumière d'excitation, l'intensité de la luminescence et le temps qu'elle met à s'estomper dépendent de la pression partielle en oxygène autour du matériau qui est mis en contact direct avec les molécules d'oxygène de l'échantillon. Ces systèmes de mesure couplent deux constituants : le luminophore et le corps de la sonde équipé d'une LED (Light-Emitting Diode) bleue qui émet la lumière déclenchant la luminescence, d'une LED rouge jouant le rôle d'élément de référence, d'une photodiode et d'une unité électronique. La capsule du capteur (luminophore déposé sur un matériau conducteur transparent) peut être vissée sur le corps de la sonde pour des mesures en immersion de la sonde (figure 2.2.a).

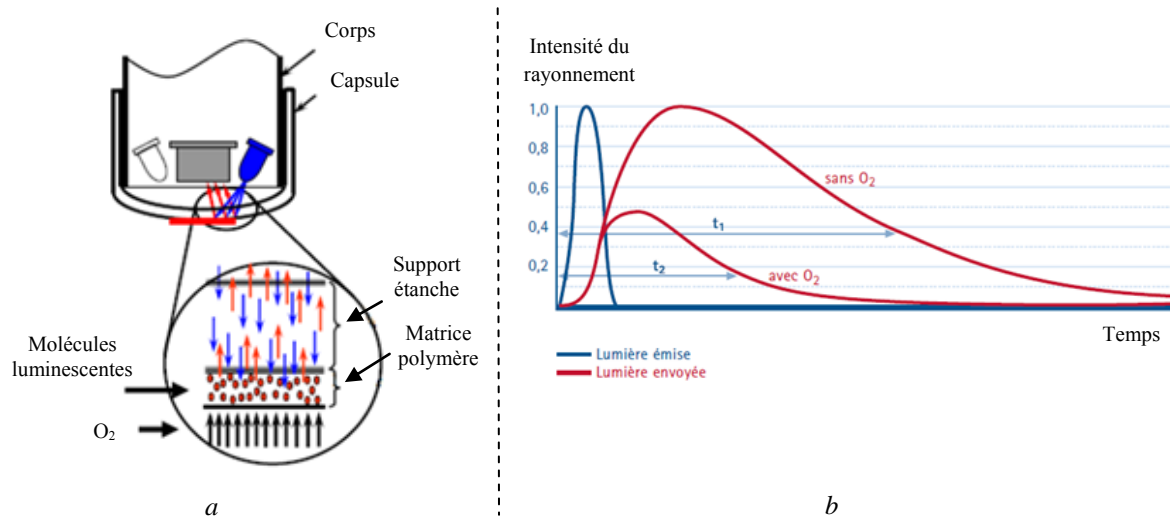


Figure 2.2. Schéma d'une sonde optique : vue en coupe (a), principe de la mesure (b)

L'intensité de la lumière envoyée et le temps de luminescence diminuent en fonction de la teneur en oxygène dissous (figure 2.2.b). Plus la concentration en oxygène dissous de la solution est élevée, plus court sera le temps d'émission de la luminescence.

La mesure optique s'affranchit ainsi des problèmes de pollution et d'interférences des méthodes polarographiques. De plus, il n'y pas de consommation d'oxygène et l'agitation de la solution n'est alors plus nécessaire. Cette méthode nécessite aussi un étalonnage mais qui n'est pas tributaire de la solution étudiée.

2.1.3. Détermination de l'oxygène dissous

Lors de l'étude du transfert d'oxygène, afin de mesurer la concentration en oxygène dissous dans la solution et de suivre son évolution, plusieurs sondes sont utilisées (tableau 2.1.) :

- Les sondes optiques : LDO HQ10 et LDO HQ30d.
- Les sondes polarographiques Cellox 325 et Orbisphere 31120A-51074.

Le tableau 2.1 présente les caractéristiques principales des sondes employées.

Tableau 2.1. Caractéristiques techniques des sondes

Principe de mesure		Optique		Electrochimique	
Modèle		LDO HQ10 (Hach Lange)	LDO HQ30d (Hach Lange)	Cellox 325 (WTW)	Orbisphere 31120A-51074 (Hach Ultra)
Plage de mesure	Concentration O ₂	0,00 - 20,0 mg.L ⁻¹		0,00 - 50,0 mg.L ⁻¹	0,0001 - 20 mg.L ⁻¹
	Saturation O ₂	1 - 200%		0 - 600%	0,25 Pa - 50 kPa
Résolution	Concentration O ₂	± 0,01 mg.L ⁻¹ < 1 mg.L ⁻¹ ± 0,1 mg.L ⁻¹ > 1 mg.L ⁻¹		± 0,1 mg.L ⁻¹	± 0,0001 mg.L ⁻¹
	Saturation O ₂	0,1%		± 1%	
Temps de réponse (s)		T90 < 30s		T90 < 16s	7
Sulfures et substances ionogènes (ex. CO ₂)		N'interfère pas		Interfère	
Mesure de traces		non			oui
Limite de détection					0,0001 mg.L ⁻¹
Agitation au voisinage du capteur		non		oui	
Avantages / Inconvénients			+ Corps de la sonde en inox pour utilisation industrielle + Export de données via USB	+ Mesure pour les concentrations à saturation en oxygène pur	+ Applications : mesure en ligne + Mesure de concentrations très faibles

Pour les expériences réalisées, l'introduction d'oxygène est effectuée à partir d'air synthétique (20% d'oxygène) ou à partir d'oxygène pur. Les pressions partielles d'oxygène dans les bulles de gaz sont donc différentes, ce qui implique des quantités d'oxygène à saturation différentes (Loi de Henry).

Lors d'une incorporation d'air synthétique ($P_{O_2} = 0,2$), la saturation en oxygène dissous est de l'ordre de $8,5 \text{ mg.L}^{-1}$ à $T=20^\circ\text{C}$; la sonde LDO HQ10 et la sonde LDO HQ30d peuvent être utilisées pour relever les valeurs d'oxygène dissous dans la solution. Par contre, lors d'une injection d'oxygène pur ($P_{O_2} = 1$), la concentration en oxygène dissous à saturation est de l'ordre de 40 à 45 mg.L^{-1} ; les valeurs en oxygène dissous supérieures à 20 mg.L^{-1} seront donc effectuées à l'aide de la sonde polarographique Cellox 325. Pour la mesure de faibles concentrations en oxygène dissous, la sonde Orbisphere 31120A-51074 est employée. Ce type de sonde présente comme avantages principaux, une haute résolution ($0,0001 \text{ mg/L}$) et une gamme de mesure allant du $\mu\text{g.L}^{-1}$ à 20 mg.L^{-1} .

2.2. METHODES DE MESURE DU DIOXYDE DE CARBONE DISSOUS

Lors de la micro-oxygénation, les vins peuvent contenir du dioxyde de carbone (gaz carbonique) issu de la fermentation. La présence de ce gaz peut interférer avec le transfert d'oxygène. Pour la détermination de la concentration en dioxyde de carbone (CO_2) dissous dans la solution, deux principes de mesure sont employés : la méthode titrimétrique et la méthode d'expansion volumique multiple. La prise d'échantillon doit s'effectuer par gravité pour ne pas désorber, au contact de l'air, le CO_2 dissous avant sa mesure.

2.2.1. Mesure titrimétrique

2.2.1.1. Principe de la mesure

Pour la détermination de la concentration en CO_2 dissous, la méthode décrite par Caputi et al. (1970) est utilisée. Le principe de ce dosage est de neutraliser le dioxyde de carbone dissous dans le vin sous forme de carbonate par addition de soude. La deuxième fonction de l'acide carbonique est ensuite titrée en retour par l'acide chlorhydrique. Pour tenir compte des acides du vin, autre que le CO_2 , une titration sur le vin à analyser et sur le même vin décarboniqué est effectuée. L'inconvénient de cette méthode est le temps de détermination (~ 20 minutes). En effet, deux dosages sont nécessaires : vin carboniqué et vin décarboniqué.

2.2.1.2. Mode opératoire

Dans un bécher, sont versés 30 mL de NaOH 0,1 N puis 20 mL de vin à analyser. Le pH du milieu est alors voisin de 12. Ce pH est amené exactement à 8,3 par addition d'HCl 0,1 N, soit n mL versés. Cette opération est renouvelée en utilisant 20 mL de vin décarboniqué, soit n^1 mL versés.

2.2.1.3. Calcul

La quantité de CO₂, exprimée en mg par litre de vin est calculée avec la formule suivante :

$$(n^1 - n) \cdot \frac{1}{10} \cdot 44 \cdot \frac{1000}{20} \text{ mg.L}^{-1}$$

$$\text{soit } (n^1 - n) \cdot 220 \text{ mg.L}^{-1}$$

Il est recommandé, surtout pour les vins riches en CO₂, de refroidir les échantillons avant le dosage. Cette précaution permet d'éviter des pertes de CO₂ lors du prélèvement de la prise d'essai.

2.2.2. Mesure d'expansion volumique multiple– CarboQC

La mesure de dioxyde de carbone dissous dans le liquide par la méthode d'expansion volumique multiple développée par la société Anton Paar (Anton Paar, 2005) est réalisée à l'aide de l'appareil CarboQC.

2.2.2.1. Principe

Cette méthode est basée sur le fait que la solubilité du dioxyde de carbone dans un liquide est beaucoup plus importante que la solubilité de l'air. Ainsi, la pression partielle de l'air diminue de façon plus importante que la pression partielle du dioxyde de carbone lorsqu'on procède à une expansion volumique dans une enceinte fermée contenant le liquide.

Les valeurs des pressions et des températures d'équilibre mesurées pour deux expansions volumiques successives permettent de déterminer la concentration en dioxyde de carbone et de compenser l'incidence de la teneur en air. Par cette méthode, grâce aux deux expansions volumiques, l'incidence d'autres gaz dissous sur la concentration en CO₂ est éliminée. La

courbe rouge, sur la figure 2.3, montre la concentration en CO₂ dans un échantillon contenant d'autres gaz et la ligne bleue représente la concentration en CO₂ après la correction de l'incidence des autres gaz.

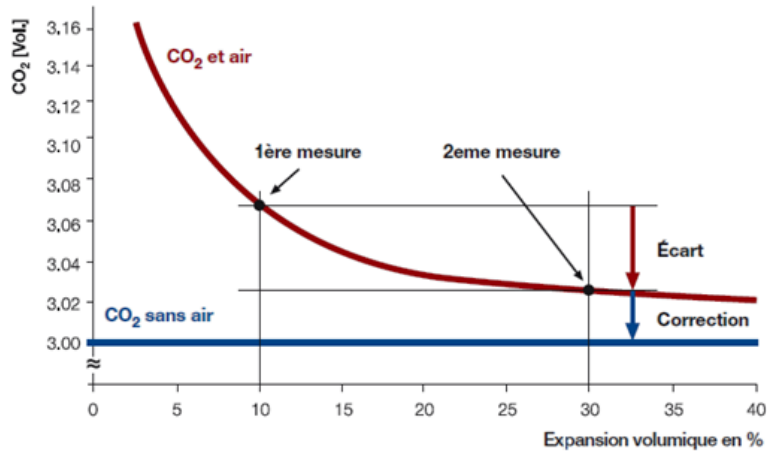


Figure 2.3. Principe de la mesure par double expansion volumique (Anton Paar, 2005)

2.2.2.2. Mode opératoire

L'appareil CarboQC fonctionne sur le principe de double expansion volumique. La chambre de mesure est remplie avec l'échantillon à analyser et fermée automatiquement (figure 2.4). Le liquide est agité et un piston permet de modifier le volume de la cellule. Après la mise à pression et à température d'équilibre, le volume de gaz est mesuré. Une seconde expansion volumique est ensuite réalisée par l'appareil, suivie à nouveau d'une mise à pression et à température d'équilibre. Les valeurs de pression et de température sont mesurées une seconde fois. Les valeurs de la pression et de la température sont utilisées pour déterminer la teneur en dioxyde de carbone et compenser l'effet des gaz.

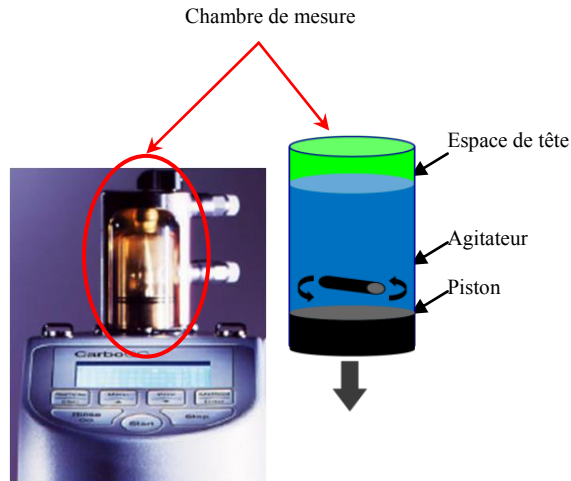


Figure 2.4. Schéma de fonctionnement du CarboQC : chambre de mesure (Anton Paar, 2005)

Le tableau 2.2 présente les caractéristiques techniques de l'appareil CarboQC d'Anton Paar.

Tableau 2.2. Caractéristiques techniques du CarboQC (Anton Paar)

Principe de mesure	Expansion volumique multiple
Plage de mesure	de 0 à 12 g.L ⁻¹ à une T = 30 °C de 0 à 20 g.L ⁻¹ à une T < 15 °C
Température	entre -3 et 30 °C
Pression	entre 0 et 10 bars
Ecart-type de répétabilité	0,01 g.L ⁻¹ CO ₂
Ecart-type de reproductibilité	0,05 g.L ⁻¹ CO ₂
Résolution de l'écran	0,01/0,001 g.L ⁻¹ , réglable
Volume d'échantillon	~ 100 mL
Temps d'analyse par échantillon	~ 90 secondes
Avantages / Inconvénients	+ Applications : mesure en ligne.

2.3. MESURES ANALYTIQUES

Pour les différentes expérimentations, afin d'évaluer l'effet de la micro-oxygénation, les vins sont caractérisés suivant leurs propriétés physico-chimiques et microbiologiques. Les protocoles opératoires complets sont décrits en annexe.

2.3.1. Paramètres physico-chimiques

2.3.1.1. Titre alcoométrique volumétrique (OIV, 2009)

Le Titre Alcoométrique Volumique (TAV) d'un vin est égal au nombre de litres d'éthanol contenus dans 100 litres de vin, ces volumes étant tous deux mesurés à la température de 20°C. Son unité est “% vol.”.

Le principe de la méthode utilisée consiste dans un premier temps à distiller le vin par entraînement à la vapeur. Cette distillation permet de séparer les substances volatiles de celles non-volatiles. Les homologues de l'éthanol, ainsi que l'éthanol engagé dans des liaisons esters, sont compris dans le titre alcoométrique, car ils se retrouvent dans le distillat. Dans un deuxième temps, la masse volumique du distillat obtenu est mesurée. La masse volumique d'un liquide à une température donnée est égale au quotient de sa masse sur son volume : $\rho = m/V$. Le titre alcoométrique des vins peut être mesuré par densimétrie sur balance hydrostatique. La répétabilité est de 0,074 (% vol.) et la reproductibilité de 0,229 (% vol.) pour la balance hydrostatique.

La séparation de l'alcool du vin par entraînement à la vapeur est réalisée avec l'appareil CHENARD. La détermination du TAV est effectuée avec la balance hydrostatique GIBBERTINI.

2.3.1.2. Acidité totale (OIV, 2009)

L'acidité totale est la somme des acides titrables lorsque le vin est amené à un pH égal à 7 par addition d'une solution alcaline titrée. Le vin est titré en employant du bleu de bromothymol (BBT) qui vire du vert au bleu vert. Le dioxyde de carbone n'est pas compris dans l'acidité. Elle peut être exprimée en milliéquivalent par litre, en gramme d'acide tartrique par litre ou en gramme d'acide sulfurique par litre.

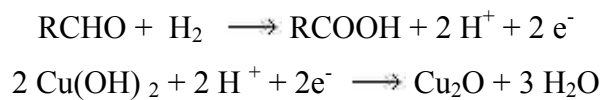
Le pH-mètre employé pour la mesure de l'acidité totale et lors d'autres analyses est le modèle pH-538 de WTW.

2.3.1.3. Acidité volatile (OIV, 2009)

L'acidité volatile est constituée par la partie des acides gras appartenant à la série acétique qui se retrouvent dans les vins, soit à l'état libre, soit à l'état salifié. Sont exclus de l'acidité volatile les acides lactique et succinique, ainsi que l'acide carbonique et le dioxyde de soufre libre et combiné. Le principe de la mesure est basé sur le titrage des acides volatils séparés du vin par entraînement à la vapeur d'eau et rectification des vapeurs. Le vin est au préalable débarrassé du dioxyde de carbone. L'acidité du dioxyde de soufre libre et du dioxyde de soufre combiné distillés dans ces conditions doit être retranchée de l'acidité du distillat.

2.3.1.4. Teneur en sucres, méthode de Fehling (Ribéreau-Gayon et al., 2004)

Elle est basée sur une réaction entre les fonctions aldéhydes et cétones des sucres et les ions cuivriques Cu^{2+} d'une solution cuproalcaline. Les sucres réducteurs sont dosés par leur action réductrice sur la solution cuproalcaline.



Il y a passage des ions cuivriques (couleur bleue de la liqueur de Fehling) aux ions cuivreux (décoloration de la solution) sous forme d'oxyde dans le précipité. Le dosage s'effectue par la mesure de vin nécessaire pour réduire la totalité des ions cuivriques d'une solution cuproalcaline titrée.

2.3.1.5. SO_2 libre et SO_2 total (Méthode Ripper) (OIV, 2009)

Le dioxyde de soufre (SO_2) est un gaz, il se retrouve donc dans le vin sous sa forme hydratée H_2SO_3 et HSO_3^- . Ces deux espèces composent le SO_2 libre. L'anhydride sulfureux peut également se combiner avec des corps aldéhyde et des corps cétone majoritairement et de manière minoritaire avec certains sucres. La combinaison avec l'acétaldéhyde, issu de la fermentation, est souvent la plus importante quantitativement.

- Dosage du SO₂ libre

Le dosage utilisé est un dosage colorimétrique appelé procédé Ripper. C'est une méthode iodométrique de dosage direct. Le dosage se fait en milieu acide afin de ne pas oxyder le dioxyde de soufre combiné ou les tanins du vin. Ceci permet également d'avoir le SO₂ libre entièrement sous sa forme acide (H₂SO₃). Le diiode permet de ne doser que la forme acide.

- Dosage du SO₂ total

Un titrage iodométrique permet de doser directement le SO₂ total contenu dans un vin, c'est-à-dire le SO₂ libre (sous forme de H₂SO₃) et le SO₂ combiné à l'éthanal (acide éthanol sulfonique CH₃-CHOH-SO₃H) ou à d'autres substances. Il s'agit d'un dosage colorimétrique.

2.3.1.6. Matières en suspension (norme AFNOR NF EN 872)

Les Matières En Suspension (M.E.S.) correspondent aux composés du vin retenus sur une membrane de dimension de pores 0,45µm, après passage à l'étuve à 100°C.

2.3.1.7. Matières sèches (norme AFNOR NF T 90-029)

L'extrait sec total ou matières sèches totales est l'ensemble de toutes les substances qui, dans des conditions physiques déterminées, ne se volatilisent pas. Ces conditions physiques doivent être fixées de telle manière que les substances composant cet extrait subissent le minimum d'altération. La détermination des Matières Sèches (M.S.) est réalisée par une mesure de perte de poids à l'étuve à 100°C pendant 24h.

2.3.2. Caractéristiques chromatiques (Ribéreau-Gayon et al., 2004)

Les caractéristiques chromatiques d'un vin sont représentées par sa luminosité et sa chromaticité. La luminosité correspond à la transmittance. Elle varie en raison inverse de l'intensité colorante du vin. La chromaticité correspond à la longueur d'onde dominante (qui caractérise la nuance) et à la pureté. Conventionnellement et pour des raisons de commodité et d'interprétation, les caractéristiques chromatiques des vins sont représentées par des indices (intensité colorante, teinte, L*, ...) (OIV, 2009).

La contribution de chaque coloration à la couleur du vin peut être déterminée :

$$\text{Jaune } d_{420} = (d_{420}/IC') \times 100$$

$$\text{Rouge } d_{520} = (d_{520}/IC') \times 100$$

$$\text{Mauve } d_{620} = (d_{620}/IC') \times 100$$

2.3.2.1. Intensité colorante

L'intensité colorante IC est la somme des densités optiques à 420 et 520 nm mesurées sous 1 mm de parcours optique par rapport à l'eau distillée. L'intensité colorante modifiée IC' est la somme des intensités optiques à 420, 520 et 620 nm mesurées dans les mêmes conditions. Cette valeur représente la totalité de la couleur du vin.

$$IC = d_{420} + d_{520}$$

$$IC' = d_{420} + d_{520} + d_{620}$$

Elle est généralement comprise entre 0,7 et 1,5.

2.3.2.2. Teinte

La teinte est le rapport de la densité optique à 420 nm et de celle à 520 nm mesurées sous 1 mm de parcours optique par rapport à l'eau distillée. Elle représente la proportion de couleur jaune par rapport à la couleur rouge.

$$\text{Teinte}(T) = d_{420}/d_{520}$$

Au cours du vieillissement du vin d_{520} diminue, d_{420} est constant, donc la teinte augmente ; la teinte du vin jeune est faible (0,5 à 0,6) et celle du vin vieux peut dépasser 1 (1,2 - 1,3).

2.3.2.3. Détermination des caractéristiques chromatiques selon CIELab

Cette méthode spectrophotométrique a pour objet de déterminer le mode de mesure et de calcul des caractéristiques chromatiques des vins, avec reproduction des sensations de couleur ressenties par un observateur réel à partir des composants trichromatiques X, Y, Z définis par la Commission Internationale de l'Éclairage (OIV, 2009). La couleur d'un vin peut être

définie par trois attributs ou qualités spécifiques de la sensation visuelle : sa teinte, sa luminosité (ou luminance) et sa chrominance. La teinte, la plus caractéristique, désigne la couleur en soi : rouge, jaune, vert ou bleu. La luminosité est l'attribut de la sensation visuelle selon laquelle un vin paraît plus ou moins lumineux. La chrominance ou niveau de coloration, pour sa part, est lié à l'intensité plus ou moins forte de sa couleur. La conjugaison de ces trois concepts permet d'identifier les multiples nuances de couleur des vins (OIV, 2010).

L* représente la luminance ou la clarté (intensité lumineuse en candela par m²) et est exprimée de 0 à 100%, du noir au blanc.

a* et b* représentent la chrominance. a* correspond à la portion vert-rouge de la couleur (a*<0 → vert, a*>0 → rouge) et b* correspond à la portion bleu-jaune de la couleur (b*<0 →bleue, b*>0 →jaune).

Pour effectuer l'analyse des caractéristiques chromatiques, le spectrophotomètre Konica-Minolta CM3600d relié au logiciel Spectra MagicTM est utilisé. Le vin est préalablement centrifugé et les mesures sont effectuées sur le surnageant placé dans des cuves de 3 mL avec une épaisseur de 2 mm.

2.3.3. Indices concernant les composés phénoliques

2.3.3.1. Indice des polyphénols totaux (IPT)

Pour mesurer l'Indice des Polyphénols Totaux, le vin rouge est dilué à 1/100 et le vin blanc à 1/10 avec de l'eau distillée. La densité optique à 280 nm sous 10 mm de parcours optique est déterminée:

$$IPT = d_{280} \times dilution$$

Les mesures d'absorbance sont réalisées avec le spectrophotomètre JASCO V-530.

2.3.3.2. Dosage des anthocyanes (Ribéreau-Gayon et al., 2004)

Le dosage des anthocyanes du vin s'effectue en utilisant deux propriétés dues à leurs structures :

- la modification de leur couleur en fonction du pH ;
- la transformation en dérivés incolores sous l'action de certains réactifs comme les ions bisulfite.

Ainsi, la variation de l'absorbance lue à 520 nm après addition d'ions bisulfite en excès, est proportionnelle à la teneur en anthocyanes.

2.3.3.3. Dosage des tanins totaux (Ribéreau-Gayon et al., 2004)

Les tanins du vin sont constitués de chaînes de flavanols (procyanidines) plus ou moins polymérisées. Le chauffage en milieu acide de ces molécules conduit à la rupture de ces liaisons et à la formation de carbocations qui se transforment partiellement en anthocyanidine si le milieu est oxydant. Cette propriété est utilisée pour le dosage des tanins totaux.

2.3.3.4. Indices caractéristiques des tanins (Ribéreau-Gayon et al., 2004)

Les trois indices ci-dessous sont complémentaires et permettent de caractériser les tanins des vins rouges.

- Indice de dialyse

L'indice de dialyse est en relation avec la structure spatiale des tanins et leur charge. Les molécules encombrantes ou très chargées traversent les pores d'une membrane de dialyse plus lentement que les petites molécules peu chargées. Les valeurs sont comprises entre 5 et 30.

- Indice HCl

L'indice HCl est un reflet de l'état de polymérisation des tanins du vin. Il diminue au cours du vieillissement du vin ou d'opérations comme le collage. Il est basé sur l'instabilité des procyanidines en milieu HCl fort. La vitesse de précipitation est fonction du degré de polymérisation. Les valeurs sont comprises entre 5 et 40. Un vin chargé en tanins, souvent polymérisés, a un indice supérieur à 25 ; un vin de garde a un indice compris entre 10 et 25.

- Indice de gélatine

L'indice de gélatine est en quelque sorte le reflet de l'astringence du vin. Il utilise la propriété des tanins à former des combinaisons stables en présence de protéines (gélatine). Cet indice représente la réactivité des tanins du vin. Les valeurs varient de 25 à 80. Une valeur faible (<40) dénote une absence de charpente pouvant traduire une sensation de creux et d'amertume. Certains facteurs, comme la concentration en anthocyanes, peuvent affecter la valeur de cet indice.

2.3.3.5. Indices caractéristiques de la couleur

- Pigments polymérisés

L'indice des pigments polymérisés représente le pourcentage de pigments non décolorables par un excès d'anhydride sulfureux. Il donne donc une indication sur la stabilité de la matière colorante extraite.

- Indice d'ionisation

L'indice d'ionisation permet de définir le pourcentage d'anthocyanes libres et combinés se trouvant sous forme colorée dans le vin. Pour le déterminer, le vin est décoloré par un excès de SO₂ d'une part au pH du vin et d'autre part à un pH de 1. La valeur de l'indice d'ionisation est de 10 à 30 % pour des vins jeunes et peut atteindre 80 à 90 % pour les vins vieux.

2.4. DENOMBREMENTS MICROBIOLOGIQUES (OIV, 2009)

Les levures, bactéries lactiques et bactéries acétiques sont dénombrées selon les méthodes décrites dans l'annexe 1. L'incubation, effectuée à l'étuve à 25°C, nécessite 2 jours pour les levures, 5 à 7 jours pour les bactéries acétiques et 10 à 12 jours pour les bactéries lactiques. Suivant le nombre de cellules viables, deux méthodes sont utilisées : le dénombrement des microorganismes avec dépôt de vin dilué directement sur boîte de pétri (10³ à 10⁸ cellules viables/mL) ou le dénombrement des microorganismes après filtration du vin sur membrane (1 à 10² cellules viables/mL) déposée sur boîte de pétri. Le nombre de colonies est déterminé sous loupe binoculaire.

CHAPITRE 3

PARAMETRES INFLUENÇANT LE TRANSFERT GAZ-LIQUIDE EN MICRO-OXYGENATION

RESUME.....	54
3.1. INCIDENCE DES COMPOSES DU VIN ET DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LE TRANSFERT D'OXYGENE LORS DE LA MICRO- OXYGENATION	56
Article: "Effect of Wine Properties and Operating Mode upon Mass Transfer in Micro-Oxygenation"	
3.2. MICRO-OXYGENATION DU VIN EN PRESENCE DE DIOXYDE DE CARBONE DISSOUS.....	93
Article: "Micro-oxygenation of wine in presence of dissolved carbon dioxide"	
3.3. CONCENTRATIONS A SATURATION DE L'OXYGENE ET DU DIOXYDE DE CARBONE. LES POINTS D'EQUILIBRE.....	103
3.3.1. Introduction	103
3.3.2. Matériels et méthodes.....	106
3.3.3. Résultats et discussion.....	108
3.3.4. Conclusions	112

RESUME

Le travail exposé dans ce chapitre est une étude sur l'efficacité du transfert d'oxygène lors de la micro-oxygénation du vin. Dans *la première partie* du chapitre, les facteurs susceptibles d'influer sur le transfert de l'oxygène de la phase gazeuse (bulles d'oxygène pur) vers la phase liquide (moût ou vin) ont été identifiés. Il s'agit de paramètres de fonctionnement (débit de gaz, type de diffuseur, température, nature et géométrie du contenant), ou encore de paramètres physico-chimiques de la phase liquide. La plupart de ces paramètres n'ont pas d'effet significatif sur le transfert d'oxygène au vin, tels que la présence des composés consommateurs d'oxygène ou la température du vin. En particulier, les diffuseurs testés présentent des capacités de transfert similaires (valeurs semblables du coefficient volumique de transfert - $k_L a$), indiquant qu'ils génèrent des bulles de tailles très semblables, malgré des différences en termes de matériaux et de distributions de taille des pores. Il faut noter, en revanche, l'effet très bénéfique d'une faible quantité d'éthanol dans la phase liquide (0,05 % volumique) sur le transfert d'oxygène. Par contre, la présence de saccharose ou de dioxyde de carbone dissous défavorise notablement la dissolution d'oxygène. *La deuxième partie* est une étude spécifique sur l'impact de la présence de dioxyde de carbone dissous sur l'apport d'oxygène au vin. Le dioxyde de carbone est présent naturellement dans le vin surtout pendant la fermentation alcoolique. Les expériences ont été effectuées sur une solution modèle (12 %vol., 5 g.L⁻¹ d'acide tartrique, pH=3,5) et sur un vin rouge. L'apport d'oxygène au liquide est réalisé soit avec de l'air synthétique soit avec de l'oxygène pur. Deux méthodes sont utilisées pour mesurer $k_L a$: en absorption et en désorption de l'oxygène de la solution modèle. Les valeurs obtenues des coefficients volumiques de transfert pour un contenant déterminé, en absorption et en désorption, sont proches. Dans le cas du transfert d'oxygène au liquide, une augmentation de la concentration en dioxyde de carbone dissous, provoque une diminution du rendement de transfert d'oxygène au liquide. En effet, lors de la micro-oxygénation du vin, le dioxyde de carbone dissous dans le vin désorbe dans les bulles d'oxygène provoquant une diminution de la pression partielle en oxygène dans les bulles et donc une diminution de la force motrice de transfert ($C_{O_2}^* - C_{O_2}$). Ainsi l'incidence de la présence de dioxyde de carbone dissous dans le liquide sur le transfert d'oxygène a été quantifiée. Dans *la troisième partie* du chapitre, les concentrations en oxygène et en dioxyde de carbone qui peuvent être dissoutes simultanément dans un vin sont déterminées. Les résultats montrent qu'il y a une relation linéaire entre la concentration en dioxyde de carbone et en oxygène dissous.

De ces expériences et de leur interprétation par des outils conventionnels de génie chimique, une meilleure utilisation de la technique de micro-oxygénation dans le processus complexe de la vinification peut être espérée.

Effect of Wine Properties and Operating Mode upon Mass Transfer in Micro-Oxygenation

Igor Chiciuc, Vincent Farines, Martine Mietton-Peuchot, and Audrey Devatine

Abstract

All along wine-making and during its ageing, oxygen plays an important role for the evolution of the wine. Solubilization of oxygen into musts or wines occurs when gaseous oxygen is brought into contact with the liquid. In this work, the specific technique of wine micro-oxygenation is addressed through the evaluation of transfer capacity for oxygen solubilization. This was done considering the parameters likely to influence the saturation concentration of dissolved oxygen and the conventional volumetric mass transfer coefficient kLa which quantifies the efficiency of the oxygen transfer. The study has shown that the sugar concentration in the must induces a viscosity enhancement which leads to a significant decrease of the kLa value. Surprisingly, it was also observed that a very low quantity of ethanol in the liquid phase (0.05 %volume) strongly favours the oxygen transfer. Conversely, the presence of dissolved carbon dioxide in the wine, which desorbs and dilutes the oxygen in the micro-bubbles, dramatically decreases the transfer of oxygen. The presence of anti-oxidant compounds (SO_2) or oxygen consumer compounds (polyphenols) was shown to have no effect upon the efficiency of oxygen transfer. Operating parameters such as gas flow rate or geometrical aspect of the tank have also been considered.

KEYWORDS: Wine micro-oxygenation, Volumetric mass transfer coefficient, Bubble column

1. Introduction

Oxygen is a determining element in the life of wine (Pasteur 1863). Incorporation of oxygen into the wine, as a dissolved gas (from the atmosphere or from a bottle of compressed oxygen), brings into play two phenomena: i) the oxygen dissolution, usually by diffusion from air exposed surface or by bubbling, followed by ii) its consumption via specific enzymatic and chemical reactions in the wine. Oxygen intervenes positively in many steps of the wine-making process. For instance, oxygen is generally added to improve the growth of biomass (multiplication of yeasts), and consequently the fermentation rate (Sablayrolles and Barre 1986, Sablayrolles 1990, Strehaiano 1990, Fornairon-Bonnefond et al. 2003). When significant amounts of oxygen (about 30 mg/L) are added in one shot to the must of white wines (as in the case of hyper-oxygenation), it intervenes favourably for the microbiological phenomena of fermentation, as an actor of very fast enzymatic reactions. In white musts, hyper-oxygenation is also used to induce reactions of browning: the compounds, formed by polymerization, precipitate and are then eliminated by decantation, and such processed wines are thus deprived from certain oxidizable substances, and are more stable in respect to oxidation during wine-making process (Artajona et al. 1990, Bailly 1990, Blanck 1990, Meistermann 1990, Schneider 1991). When considering now the ageing of wine, the slow dissolution of oxygen (by micro-oxygenation or barrel maturation) provides a structuring effect, especially by supporting colour stabilization, degradation of the vegetable characters and disappearance of reduced tastes (Lemaire and Ducournau 2002). In this case, oxygen needs were estimated at a value around 30 mg/L for white wines and 80 mg/L for red wines respectively (Singleton 1979, 1989, Boulet and Moutounet 1998) and these quantities are gradually brought all along the maturation step. Traditionally, wine breeding is conducted inside barrels, and measurement of dissolved oxygen usually shows that oxygen concentration remains always very low (< 50 µg/L). Indeed, oxygen is consumed faster than it is provided, because the maturing in barrels corresponds to a slow and continuous dissolution of oxygen from permanent oxygen diffusion through the wood barrel walls and/or from specific technological inputs (racking, topping-up...) (Salmon et al. 2000). From this knowledge, guiding principles of the micro-oxygenation technique for the wine in tanks can be established in order to mimic the slow input of oxygen during the maturation step inside barrels. So, this process consists in continuously bringing calibrated oxygen quantities, always lower than the instantaneous consumption, so that there is never accumulation of dissolved oxygen (Moutounet et al. 2000, Atanasova et al. 2002) and this practice corresponds to a moderate oxidation of wine which allows the wine developing a “structure” corresponding to adequate organoleptic characteristics. So, to master these phenomena, the controlled addition of oxygen to musts or wines is recommended, and is done using micro- or hyper-oxygenation specific techniques and such operations are now

recognized practice in wine-making. The micro-oxygenation technique consists in generating micro-bubbles of pure gaseous oxygen (bubble diameter inferior to 1.5 mm) inside the wine tank, using a porous gas diffuser. But, up to now, no rational analysis of the transfer efficiency of this process has been done. Implementation of conventional chemical engineering concepts to understand oxygen solubilisation into wine, through description and modelling of mass transfer phenomena between gaseous oxygen and the liquid phase (Calderbank 1967), can lead to better understanding and mastering of the micro-oxygenation technique. So, the objective of this work is to carry out an approach to determine the prominent factors able to influence the oxygen transfer efficiency into musts or wines. More precisely, this will allow providing data to assess if total transfer of the injected oxygen is insured, as it is commonly assumed without any verification. Nevertheless, in our previous works (Devatine et al. 2007), we have for instance pointed out the case of carbon dioxide saturated solutions, where oxygen transfer is strongly impeded. In this case, the usual “total transfer” assumption could be the source of great errors in the strategy of micro-oxygenation.

So the efficiency of the oxygen transfer can be quantified by the maximum yield of transfer Y_{O_2} which is written as: maximum transferred oxygen flux/oxygen input by the gas.

The oxygen transfer flux per unit volume of liquid is given by $k_L a (C_{O_2}^* - C_{O_2})$ where $C_{O_2}^*$ is the saturation concentration of oxygen in respect to the oxygen partial pressure in the gas phase and C_{O_2} , the dissolved oxygen concentration in the liquid. The maximum transferred oxygen flux is obtained when C_{O_2} is equal to zero and this maximum value will serve as a reference for this work. So we obtain Eq. (1) (Devatine and Mietton-Peuchot 2009):

$$Y_{O_2} = \frac{\text{maximum transferable oxygen flux}}{\text{oxygen flux entering via the gas flow}} = \frac{k_L a C_{O_2}^* V_c}{Q \frac{P_{O_2}}{P_{atm}} \frac{1}{V_{mol}} M_{O_2}} \quad (1)$$

Two important parameters now appear: the volumetric transfer coefficient $k_L a$, which quantifies the capacity of transfer of the system, and the saturation concentration $C_{O_2}^*$. This work will be mainly devoted to the study of these two parameters. Note that the transferred oxygen flux is eventually dependent of the product of these two parameters, with a possible competing effect on the resulting value of the oxygen flux.

In the first part, the operating parameters will be studied (gas flow-rate, gas diffuser, temperature, container nature and geometry). Then effects of the physico-chemical parameters (composition of the liquid phase...) will be developed.

Nature of container walls may also be an important parameter in respect to oxygen transfer. Indeed, during wine elaboration, the micro-oxygenation can

be applied on wines during their ageing inside different types of containers, such as barrels, stainless steel tanks or stainless steel tanks containing wood chips or staves. Depending on the type of storage, the composition of the wine, in relation to phenolic components, can be modified (Del Alamo and Nevares 2006). Indeed, the ellagitannins of oak wood can diffuse into the wine and are able to consume very quickly the dissolved oxygen (Vivas and Glories 1993), protecting the other phenolic components against oxidation; so, is the presence of such components likely to have an effect upon the oxygen transfer? This aspect will be studied in paragraph 3.2.4.2.1.

Indeed, a clear idea of the global objective of this work could be given as the filling of the following table (Table 1).

	Increase of	Effect on $C_{O_2}^*$, $k_L a$ and $k_L a C_{O_2}^*$
Effect of operating parameters	gas flow-rate	§ 3.1.1
	temperature	§ 3.1.2
	type of gas diffuser	§ 3.1.3
	<i>height to diameter</i> ratio of the liquid container	§ 3.1.4
Effect of physico-chemical parameters	[sucrose]	§ 3.2.1
	[ethanol]	§ 3.2.2
	[dissolved CO ₂]	§ 3.2.3
	[oxygen consumers] (SO ₂ , Polyphenols)	§ 3.2.4

Table 1. Description of the objectives of this work

In this work, to obtain values of $k_L a$, the experiments were performed in bubble columns which are assumed to be representative of the actual micro-oxygenation operation in large tanks. Indeed, gentle bubbling is performed in the immobile liquid phase in the column (between 3 and 20 L, either with synthetic solutions or real wines).

2. Material and methods

2.1- Experimental setup

For this study, two types of glass vessels were used: a 3 L tank, stirred at 700 rpm, and two bubble columns, the first one is 2.5 m high and with a diameter of 0.10 m, and the second one is 1.5 m high and with a diameter of 0.08 m. The gas injection is done at the vessel bottom using different diffuser types.

In all experiments, gases (nitrogen, pure oxygen or synthetic air) are provided from pressurized bottles with flow-rates ranging from 0.025 to 0.191 L/min, at Normal Conditions (20°C, 1 atm). Synthetic air is composed of 20% oxygen and 80% nitrogen.

Two kinds of synthetic solutions are used: sweetened aqueous solutions containing 150 to 350 g/L of sucrose, which were used to simulate the must and hydro-alcoholic solutions (distilled water with ethanol volumic percentages ranging from 0.005 to 40%) containing 5 g/L of tartaric acid and at a pH equal to 3.5, which are assumed to represent a "synthetic wine". Some oxygen saturation experiments were also performed with distilled water, as a reference. To study the effect of phenolic compounds from wood upon oxygenation transfer, the saturation experiments were performed from hydro-alcoholic solutions in which oak wood chips have been, preliminary, macerated. To study the effect of phenolic compounds from grape, three kinds of wine (red, white and pink) were used; their characteristics concerning phenolic compounds are given in Table 9 (paragraph 3.2.4.2.2).

Specific porous diffusers used for oxygenation were operated. Five types of gas diffuser, commonly used in wine micro-oxygenation (manufacturers: Parsec and CENODEV), have been tested and compared with two aquarium aerators. All these devices, referenced **1** to **7**, are shown on Fig. 1. Two ceramic flat disc diffusers, from Parsec, have been considered: the first one, indicated as **1** on Fig. 1, has a 17 mm diameter and is commonly used for barrel micro-oxygenation, and the second, indicated as **2**, has a 38 mm diameter and is commonly used for tank micro-oxygenation. Also, two ceramic cylindrical diffusers have been used: the first one, indicated as **3**, is a dead end tube (from CENODEV, 14 mm diameter, 58 mm height) where the bubbles are generated at the inner wall. The second one, indicated as **4**, is also a dead end tube (from Parsec, 20 mm diameter, 38 mm height), but where bubbles are generated at the outer wall of the cylinder. The diffuser, indicated as **5**, is a sintered stainless steel dead end tube (from Parsec, 17.4 mm diameter, 24 mm height), where bubbles are generated at the outer wall. The sixth diffuser, indicated as **6**, is a small dead end tube (from Porex, 6.4 mm diameter, 46 mm height) made of High Density Polyethylene (HDPE). Finally, a very conventional aquarium ceramic diffuser, indicated as **7**, was used (13.5 mm diameter, 50 mm height).



Fig. 1. Different diffusers used for this study (referenced **1** to **7**)

Active pore size distributions of these different diffusers have been characterized using the air-isopropanol porometry technique (see Methods paragraph 2.2.2) and results are presented in Fig. 2. Table 2 gives their main distribution characteristics. The diffusers exhibit different pore size distributions. Wide distributions are obtained for stainless steel (diffuser **5**), HDPE (diffuser **6**) and aquarium diffusers (diffuser **7**).

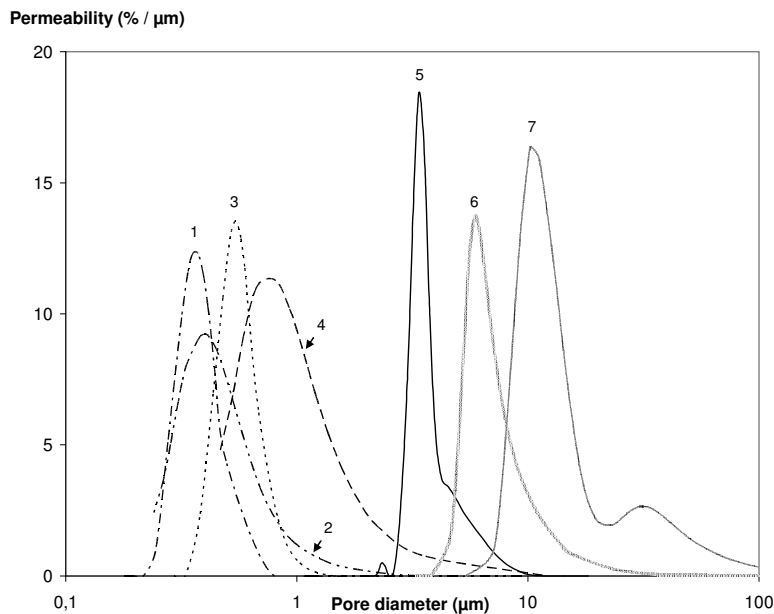


Fig. 2. Active pore size distributions of the different diffusers (referenced **1** to **7**)

Reference of diffuser	1	2	3	4	5	6	7
Average pore diameter (µm)	0.37	0.40	0.54	0.81	3.38	5.94	10.27
Minimum pore diameter (µm)	0.22	0.22	0.35	0.42	2.20	3.88	5.75
Maximum pore diameter (µm)	0.97	4.46	1.11	18.7	20.7	214.6	139.6

Table 2. Range of pore sizes for the different diffusers

The oxygen saturation experiments were performed at ambient temperature with a liquid temperature at 20°C.

With these different experimental apparatuses (Fig. 3a and 3b), experiments were performed using several configurations, which are listed in Table 3.

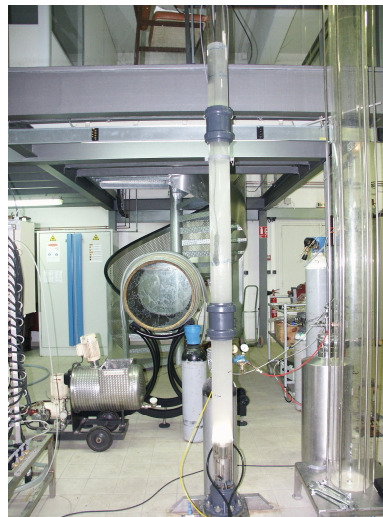


Fig. 3a. General view of the experimental bubble column



Fig. 3b. Detailed view of gas diffuser

Chiciuc et al.: Mass Transfer in Micro-Oxygenation

study	vessel	gas	gas flow-rate L/min	Diffuser	solution
gas flow-rate	bubble column height = 2.5 m	synthetic air	0.025 - 0.054 0.110 - 0.191	3	distilled water; hydro-alcoholic solution (12% v/v)
temperature	literature data				
gas diffuser	bubble column height = 2.5 m	synthetic air	0.054 - 0.110 0.191	1 to 7	distilled water; hydro-alcoholic solution (12% v/v)
container	bubble column height = 1.5 m	pure oxygen	0.030	6	sweetened aqueous solutions (200 g/L of sucrose)
sucrose concentration	bubble column height = 1.5 m	pure oxygen	0.080	6	sweetened aqueous solutions (150 - 200 - 250 - 300 - 350 g/L of sucrose)
ethanol volumic concentration	bubble column height = 2.5 m	synthetic air	0.054 - 0.110 0.191	3	distilled water; hydro-alcoholic solution (0 - 0.005 - 0.01 - 0.05 - 0.1 - 0.5 - 2 - 10 - 12 - 15 - 20 - 40 % v/v)
CO₂ concentration	results from our previous work (Devatine et al. 2007)				
SO₂ concentration	bubble column height = 2.5 m	synthetic air	0.110	3	hydro-alcoholic solution (12% v/v) with addition of 200 - 300 - 400 g/L of SO ₂
phenolic compounds from oak wood	bubble column height = 2.5 m	synthetic air	0.054 - 0.110 0.191	3	hydro-alcoholic solution (12% v/v) with maceration of 5 g/L of wood chips
phenolic compounds from grape	3 L reactor	synthetic air	0.110	1	red, pink and white wines

Table 3. Operating conditions of different experiments

Oxygen concentration was measured using two different technologies. When performing saturation with synthetic air, oxygen concentration was measured using an optical oxygen probe (LDO from Hach Lange ; range 0-20 mg/L). It was also noted that accumulation of rising gas bubbles was likely to influence the measurement; therefore, the probe was set in an inverse position, i.e., its head directed upwards. When performing saturation with pure oxygen, the limited range of the optical probe (max 20 mg/L) does not allow obtaining the complete curve (up to 47 mg/L). In this case, a polarographic probe (Cellox 325 from WTW; range 0-50 mg/L) was used. Whatever the oxygen probe type, it was located near the air-liquid interface, at the top of the vessel.

For each operating condition, three successive tests of oxygenation were carried out. Between each test, oxygen was desorbed by nitrogen bubbling. For all experiments, standard deviation for $k_L a$ measurement did not exceed $10^{-5}/\text{sec}$ to be compared with an average value of $10^{-3}/\text{sec}$.

The static surface tension measurements were performed by the Digidrop tensiometer (GBX) based on the pendant drop method.

2.2- Methods

2.2.1 $k_L a$ determination

The volumetric transfer coefficient $k_L a$ is obtained from the conventional dynamic method: first, oxygen is desorbed by nitrogen injection, and when the oxygen probe indicates zero oxygen concentration, nitrogen is replaced by synthetic air or pure oxygen, at the same flow-rate. The increase of oxygen concentration is then recorded. From the conventional model which assumes homogeneous concentration in the vessel (i.e., perfectly mixed liquid phase) and constant saturation concentration $C_{O_2}^*$ in time and space, $k_L a$ is obtained from the slope of the curve (Eq. (2)):

$$\ln \frac{C_{O_2}^* - C_i}{C_{O_2}^* - C_{O_2}} = k_L a t \quad (2)$$

where C_i is the initial oxygen concentration (0 in this case), and C_{O_2} , the instantaneous oxygen concentration.

For the $k_L a$ determination, the saturation experiments can be realised by using either synthetic air or pure oxygen.

In the application of this method, additional assumptions are made: the response time of the probe is negligible, the oxygen depletion from gas bubbles is negligible. This latter hypothesis corresponds to “first-order model for the gas phase” and is justified by the fact that such simplified models are useful for comparison (Lopes de Figueiredo and Calderbank 1979). Furthermore, for low $k_L a$ values ($< 0.06/\text{sec}$), like those obtained in this study, the difference between

first-and second-order (i.e., perfectly mixed or plug flow models) methods is negligible (Bakker 1992). As recommended by Roustan (2003), for better accuracy, only part of the saturation curve between 20% to 80% of saturation is considered.

2.2.2 Determination of pore size distribution

Among the methods to evaluate the active pore of the porous media, the gas-liquid and the bi-liquid porometry could be used to obtain the pore size distribution (Cuperus et al. 1992). For these methods, the porous medium is considered as formed of many capillaries in which the Hagen-Poiseuille equation (Eq. (3)) is valid:

$$Q = \frac{\pi \Delta P}{8 \mu L} \sum_i n_i r_i^4 \quad (3)$$

A liquid **A** saturating the porous media can be displaced in the pore of radius **r**, by a gas or a liquid **B** (immiscible with A and having lower wettability) if the pressure exerted on **B**, ΔP , exceeds the value given by the Cantor equation (Eq. (4)):

$$\Delta P = \frac{2 \sigma}{r} \quad (4)$$

where σ is the surface tension between the liquid **A** and the fluid **B**.

According to Eqs. (3) and (4), and to the hypothesis that all pores have the same length, the percentage of permeability, f_p , contributed by the pores of radius r_i can be calculated by Eq. (5) (Mietton-Peuchot et al. 1997):

$$f_p = \frac{\Delta \left(\frac{J}{\Delta P} \right)_i}{\left(\frac{J}{\Delta P} \right)_{\max} - \left(\frac{J}{\Delta P} \right)_{\min}} \quad (5)$$

where **J** is the filtrated flux.

The percentage of active pore number, f_n , is then given by Eq. (6):

$$f_n = \frac{\frac{\Delta \left(\frac{J}{\Delta P} \right)_i}{r_i^4}}{\sum_i \frac{\Delta \left(\frac{J}{\Delta P} \right)_i}{r_i^4}} \quad (6)$$

The mean diameter of active pore, d , is defined by:

$$d = \left(\frac{128 \mu L}{N \pi \Delta P} \right)^4 = 2 \left(\sum_i f_n r_i^4 \right)^{1/4} \quad (7)$$

where N is the total number of pores.

Practically, after the wetting of the porous media, the pressure is gradually increased and the flux of the fluid B is measured for every pressure. The measurement is performed until the Darcy law is obtained. So, all the pores are opened (Fig. 4).

In this study, the air-isopropanol porometry is used on seven diffusers.

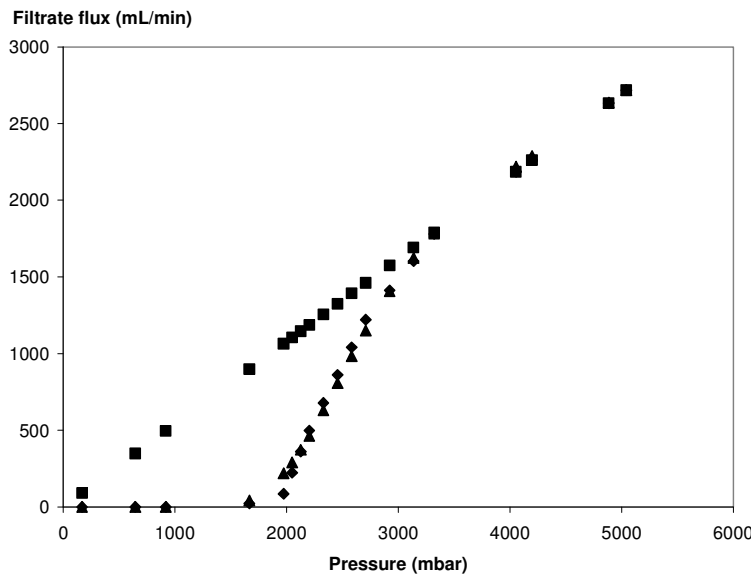


Fig. 4. Acquisition data for air-isopropanol porometry of diffuser 1: porometry points (\blacklozenge), permeability points (\blacksquare) and calculated points (\blacktriangle)

3. Results and discussion

The maximum oxygen flux per unit volume of wine is thus essentially the product of two terms, $k_L a$ and $C_{O_2}^*$. So, for each studied parameter, its effect upon the saturation concentration $C_{O_2}^*$, upon the volumetric mass transfer coefficient $k_L a$ and upon the maximum transferred oxygen flux, $k_L a C_{O_2}^*$, will be described.

3.1- Effect of operating parameters of micro-oxygenation

Micro-oxygenation operation may take place at different steps of the wine-making process, and therefore on different configurations. So, it is important to consider the operating parameters of this process, like the gas flow-rate or the temperature,

and the technological aspects, like the type of diffusers or the size and shape of the tank containing the wine. Note that the pressure of the system plays an important role in the value of the dissolved oxygen saturation concentration $C_{O_2}^*$, since this latter depends directly on the partial pressure of oxygen in gaseous phase P_{O_2} from Henry's law: $P_{O_2} = H_{O_2} C_{O_2}^*$. The effect of the pressure will not be considered here because the process is applied in open tanks and therefore the total pressure is constant and equal to atmospheric. Note that, because pure oxygen is used for wine oxygenation, the partial pressure of oxygen P_{O_2} is constant and equal to atmospheric pressure.

3.1.1 Effect of gas flow-rate

Usually, the gas flow-rate used for micro (hyper)-oxygenation is around 0.05 (0.2) L/min.

So the following gas flow-rates (0.025 – 0.054 – 0.110 – 0.191 L/min) were used for saturation experiments of hydro-alcoholic model solutions (12% v/v) or distilled water and using synthetic air dispersed by diffuser **3**. This range of gas flow-rates corresponds to homogenous bubble regime. We have checked that, as logically expected, the variation of gas flow-rate has no effect upon the saturation concentration $C_{O_2}^*$. Fig. 5 gives the evolution of $k_L a$ versus air flow-rate for 2 liquid phases (distilled water and hydro-alcoholic model solution).

Fig. 5 shows that $k_L a$ increases with the gas flow-rate. This result was expected, and some qualitative explanation can be found from a simplified modelling of the system, where, for a given gas flow-rate Q , the bubble production rate r_b at the diffuser is proportional to the gas flow-rate and given by Eq. (8):

$$r_b = \frac{Q}{\frac{\pi d_i^3}{6}} \quad (8)$$

In the case of saturation experiments using air, the oxygen transfer is supposed low enough and does not result in a significant decrease of the bubble diameter during the bubble rising across the liquid column. So, the bubble practically maintains its initial diameter d_i and all parameters (diameter, velocity...) can be considered constant during the bubble rising. The interfacial specific area a in the column is then easily estimated. Indeed, each bubble develops an interfacial surface:

$$S_b = \pi d_i^2 \quad (9)$$

with a rising time t_b , for a liquid height H , equal to:

$$t_b = \frac{H}{v_b} \quad (10)$$

In the case of small bubble (d_i smaller than 700 μm) the terminal bubble velocity v_b may be estimated using the Stokes relationship (Eq. (11)):

$$v_b = \frac{g(\rho_L - \rho_G)}{18\mu} d_i^2 \quad (11)$$

The total interfacial surface A of all the bubbles in the liquid is then expressed by Eq. (12):

$$A = r_b t_b \pi d_i^2 = r_b \frac{H}{v_b} \pi d_i^2 \quad (12)$$

Thus, referred to the volume of the liquid, the interfacial specific surface, a , inside the column, is written (Eq. (13)):

$$a = \frac{A}{V_c} = \frac{r_b \frac{H}{v_b} \pi d_i^2}{\frac{\pi d_c^2}{4} H} = 4 r_b \frac{1}{v_b} \left(\frac{d_i}{d_c} \right)^2 \quad (13)$$

The volumetric transfer coefficient $k_L a$ is thus expressed:

$$k_L a = k_L 4 r_b \frac{1}{v_b} \frac{d_i^2}{d_c^2} = \frac{24 k_L}{\pi d_c^2} \frac{18\mu}{g(\rho_L - \rho_G)} \frac{Q}{d_i^3} \quad (14)$$

with a constant value for k_L equal to 10^{-4} m/sec (value usually admitted for oxygen bubble of diameter lower than 1.5 mm in water (Sardeing et al. 2006)).

The Eq. (14) shows that the interfacial specific area a depends directly on the “air flow-rate” and thus increases with gas flow-rate, as it is seen on Fig. 5. Such a simple modelling is well suited to describe the case of hydrodynamics of the independent rising of very tiny bubbles, such as those generated at the micro-oxygenation diffusers. This modelling also assumes that, in the range of tested gas flow-rates, the generated bubble diameter remains only dependent of the diffuser properties. This was experimentally visually validated. A deeper mathematical description of the phenomena based on this simplified hydrodynamics can be found in our previous works (Devatine and Mietton-Peuchot 2009).

On the other hand, note that, for the same gas flow-rate, $k_L a$ is higher when the liquid phase contains ethanol. This is due to the increase of the specific interfacial area induced by the generation of smaller bubbles (lower diameter and so longer bubble rising time). Indeed, the addition of a very weak amount of ethanol is likely to decrease strongly the bubble diameter (Roustan 2003). This phenomenon will be further described in paragraph 3.2.2. This difference of bubble diameter results, on Fig. 5, in the variation of curve slopes between experiments on distilled

water and on hydro-alcoholic model solution. Indeed, from the simple modelling presented above, slopes of the curves directly depend on $1/d_i^3$.

As a conclusion, because oxygen saturation concentration $C_{O_2}^*$ does not depend on the gas flow-rate, the above mentioned $k_L a$ increase in respect to gas flow-rate results obviously in an increase of the maximum transferred oxygen fluxes, $k_L a C_{O_2}^*$, with gas flow-rate.

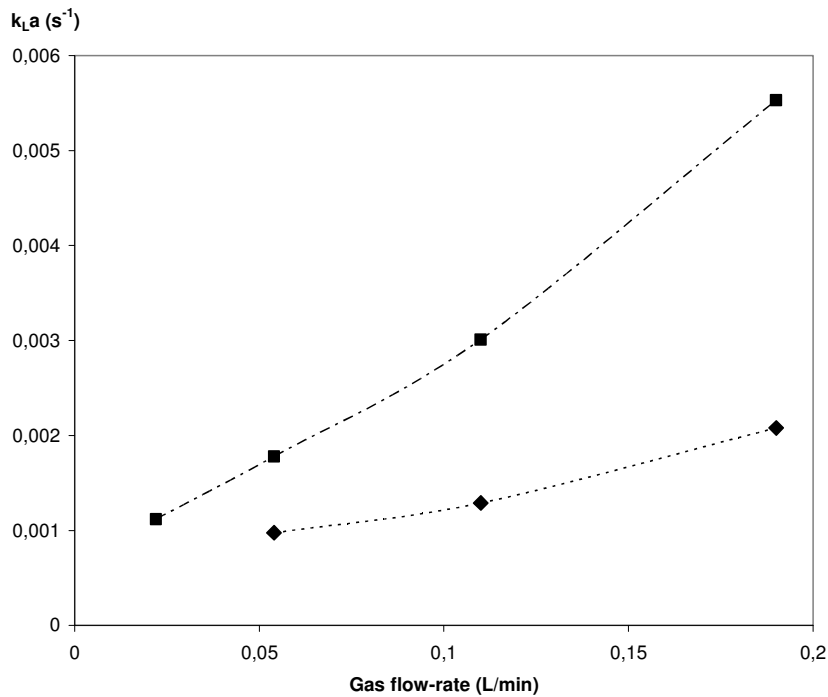


Fig. 5. Values of $k_L a$ versus gas flow-rate for 2 liquids: distilled water (◆) and hydro-alcoholic model solution 12 % v/v (■)
 Column (H = 2.5 m, \varnothing = 0.1 m) - Diffuser 3
 Synthetic air flow-rates = 0.025, 0.054, 0.110, 0.191 L/min – T = 20°C

3.1.2 Effect of temperature

The maximum transferred oxygen flux per unit volume, $k_L a C_{O_2}^*$, is the product of two terms with opposite variations in respect to temperature, as described below.

The solubility of a gas decreases when temperature increases. This can be quantified from the values of the Henry's constant, H_{O_2} , given in Table 4 for a gas phase containing oxygen in contact with water (Perry 1997). The value of H_{O_2} depends on the gas used (here, oxygen), on the composition of the liquid

phase, and on its temperature. From them, we can easily compute $C_{O_2}^*$ for pure oxygen in water (Table 4). The same trend is observed if the liquid phase contains ethanol at 10% v/v (Schlapfer et al. 1949).

T (°C)	H _{O₂}	C _{O₂} [*]	T (°C)	H _{O₂}	C _{O₂} [*]
5	29100	61.1	30	47500	37.5
10	32700	54.4	35	50700	35.1
15	36400	48.9	50	58800	30.3
20	40100	44.4	70	66300	26.8
25	43800	40.6	100	70100	25.4

Table 4 Henry's constant of oxygen H_{O₂} (Pa.m³/kg) versus temperature (from Perry 1997; liquid phase = water) and its saturation concentration C_{O₂}^{*} (mg/L) for a gas phase = pure oxygen

In this case, it is expected that temperature will favourably influence the mass transfer coefficient k_L , which depends on the diffusion coefficient. Indeed, the viscosity of the liquid decreases when temperature increases, thus the diffusion coefficient of oxygen in water also increases. This influence of the liquid viscosity upon the diffusion coefficient of a solute is, for instance, easily seen through the well known Wilke and Chang equation (Eq. (15)), where the viscosity of the liquid appears at the denominator. This equation, commonly used to calculate diffusion coefficients of a solute **B** in water **W**, D_{BW} (m²/sec), is given below (Wilke and Chang 1955):

$$D_{BW} = 7.4 \cdot 10^{-12} \frac{(\Phi M_w)^{0.5} T}{\mu_w V_B^{0.6}} \quad (15)$$

where Φ is the association factor which equals 2.6 for water (Wilke and Chang 1955), M_w is the molar mass of water (g/mol), T is the temperature (K), μ_w is the viscosity of water (cP) and V_B is the molar volume of solute **B** at its normal boiling temperature (cm³/mol).

This is confirmed by the experimental values of the diffusion coefficient of oxygen in water D_{O_2} presented in Table 5 (Verhallen et al. 1984).

T (°C)	10	20	30	40	50	60
D _{O₂} (m ² /s)	1.7.10 ⁻⁹	2.3.10 ⁻⁹	3.0.10 ⁻⁹	3.7.10 ⁻⁹	4.6.10 ⁻⁹	5.6.10 ⁻⁹

Table 5 Values of the diffusion coefficients of oxygen in water (Verhallen et al. 1984)

Conversely, this viscosity decrease is likely to result in a reduced interfacial area, because the bubbles rise faster along the column (see Eq. (11) for the terminal bubble velocity v_b), and hence a smaller residence time. Indeed, this last phenomenon is not prominent and the temperature actually favours the volumetric transfer coefficient $k_L a$. This can be seen for instance from the results of Bewtra et al. (1970) who have established the effect of temperature upon the volumetric transfer coefficient for the oxygen-water system. They proposed the following relationship between $k_L a$ and temperature, which is valid for temperatures in the range 5°C to 35°C:

$$k_L a|_T = k_L a|_{20^\circ\text{C}} 1.024^{(T-20^\circ\text{C})} \quad (16)$$

where $k_L a$ unit is 1/sec and temperature T unit is °C.

Using this relation, Table 6 gives the relative evolution of $k_L a$ values in respect to temperature, where it can be seen a moderate influence in the temperature range of micro-oxygenation.

T (°C)	5	10	15	20	25	30	35
variation between $k_L a _T$ and $k_L a _{20^\circ\text{C}}$	-30%	-21%	-11%	-	13%	27%	43%

Table 6 Evolution of $k_L a$ values in respect to temperature

As we mentioned, the maximum transferred oxygen flux is the product of two terms, $C_{O_2}^*$ and $k_L a$, and it is seen in the preceding paragraphs, that $C_{O_2}^*$ decreases with temperature, while $k_L a$ increases. It is easy now, from the preceding results to compute the value of the flux in the considered range of temperature. Results are presented on Fig. 6 where it is seen that these opposite effects almost counterbalance, and that the maximum transfer flux is only slightly increasing with temperature. So this means that, when only efficiency of transfer is considered, the temperature is not a significant parameter.

But, this statement should not be interpreted too quickly. Indeed, temperature must be considered to operate micro-oxygenation, because other phenomena come into play, as temperature influences strongly certain chemical reactions in the liquid phase. For instance, oxydo-reduction reactions, which consume dissolved oxygen, are slowed up when temperature decreases. Indeed, for an oxygen saturated red wine, 25 days are necessary, at 13°C to consume all oxygen, while 18 days are sufficient at 17°C and only 3 days at 30°C (Ribéreau-Gayon and Peynaud 1961). A high concentration of dissolved oxygen, possible at low temperature, results in a violent oxidation of wine which, compared to moderate oxygenation, may degrade quality of the wine. So, in respect to this phenomenon,

note that temperature is nevertheless a very important parameter during the wine ageing, where temperature variations are very large; thus, the optimum temperature for micro-oxygenation is advised to be around 16°C (Nevares et al. 2009).

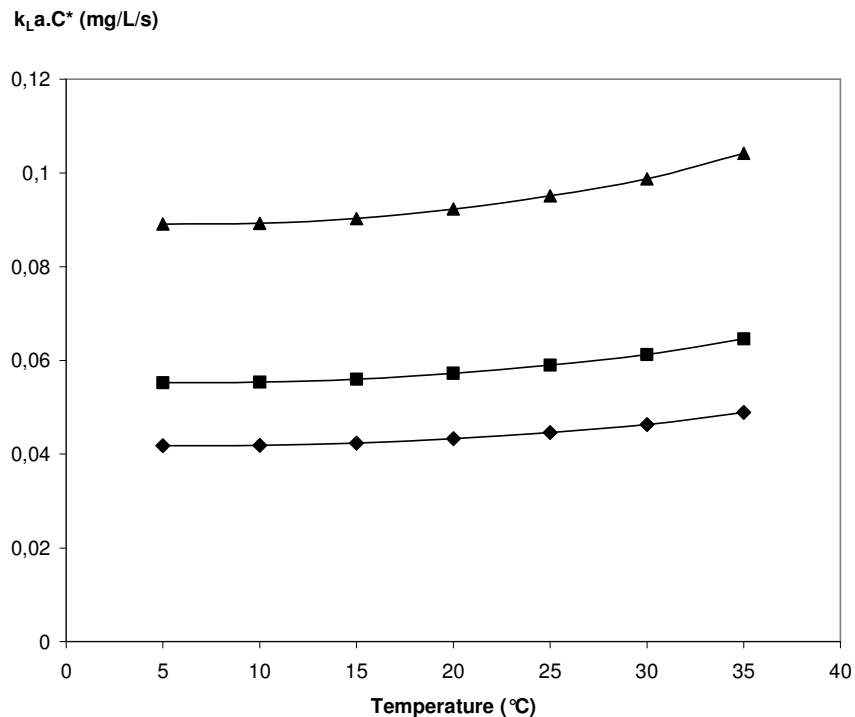


Fig. 6. Maximum transferred oxygen fluxes $k_L a C_{O_2}^*$ versus temperature, for different flow-rates of pure oxygen: 0.054 L/min (◆), 0.110 L/min (■) and 0.191 L/min (▲). Values of $C_{O_2}^*$ are issued from Table 4 and values of $k_L a$ are calculated from Eq. (15) with reference to values of $k_L a$ at 20°C taken from Fig. 5

3.1.3 Effect of gas diffuser

From saturation experiments of hydro-alcoholic model solutions (12% v/v) or distilled water and using air, we obtained $C_{O_2}^*$, as well as $k_L a$ values, for the seven studied diffusers.

As expected, the use of different diffusers, elaborated from different materials (ceramic, stainless steel or polyethylene) or with different pore diameter (average pore diameter from 0.37 to 10.27 μm), had not effect upon the saturation concentration $C_{O_2}^*$.

Fig. 7 presents $k_{L,a}$ values obtained with the different diffusers, from saturation experiments using different air flow-rates (0.054 – 0.110 – 0.191 L/min) with hydro-alcoholic solutions 12% v/v (Fig. 7a) and distilled water (Fig. 7b). Surprisingly for a given gas flow-rate, $k_{L,a}$ values are very similar, whatever the diffuser type in both liquid media.

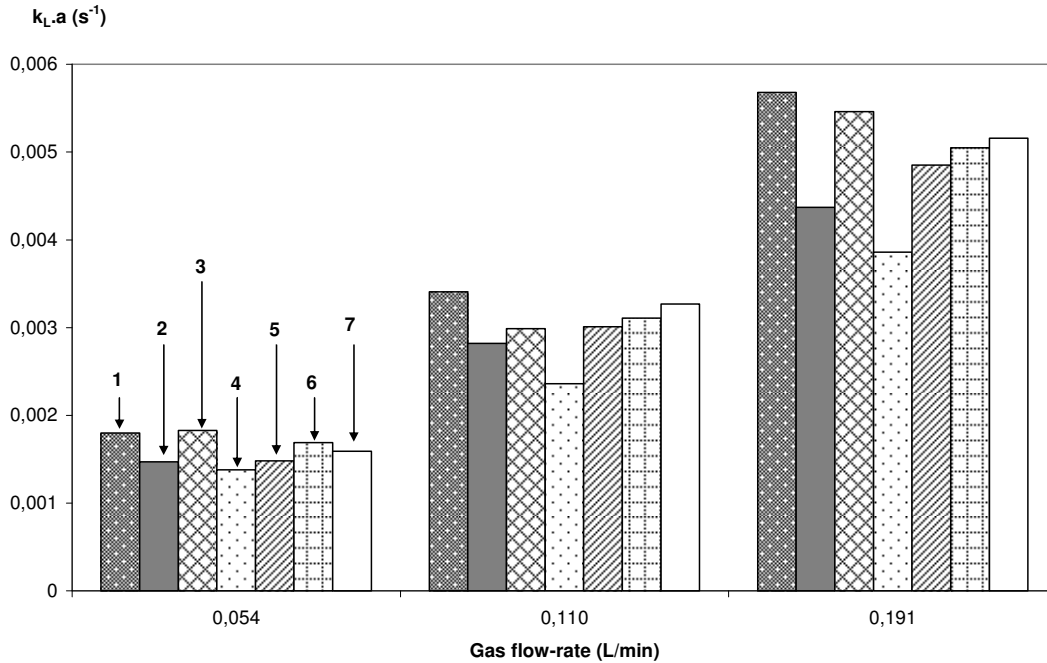


Fig. 7a. $k_{L,a}$ (1/sec) obtained for the different diffusers referenced 1 to 7 Hydro-alcoholic model solution (12% v/v) - Column (H = 2.5 m, $\varnothing = 0.1$ m) – Synthetic air flow-rates = 0.054, 0.110, 0.191 L/min T = 20°C

Mass transfer around rising bubbles has been extensively studied in conventional chemical engineering literature but studies about the case of micro bubbles are not numerous. Indeed, it has been shown that, in the case of very small bubbles (diameter < 1.5 mm), the mass transfer coefficient is independent of the bubble diameter (Sardegna et al. 2006). So, in the case considered here, the mass transfer coefficient k_L is likely to be the same for all kind of diffuser, because it corresponds to small bubbles (bubble generation in hydro-alcoholic solution). So, this would indicate that for all cases, the specific interfacial area of the bubbles is similar (and very likely the bubble size), and is not dependent on the type of diffuser. Especially, it is not dependent on its pore size distribution. So, although the pore

size of the tested diffusers might be different, it does not result into significantly different bubble sizes.

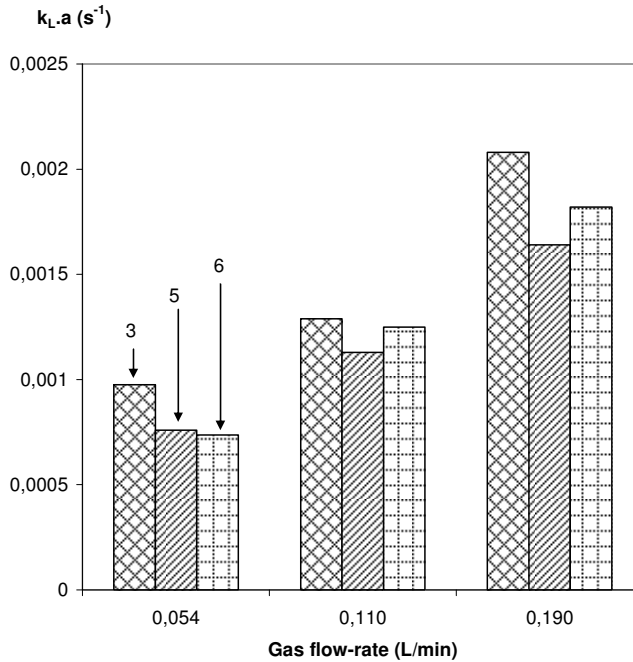


Fig. 7b. $k_L a$ (1/sec) obtained for the different diffusers (3, 5 and 6)
 Distilled water - Column (H = 2.5 m, \varnothing = 0.1 m)
 Synthetic air flow-rates = 0.054, 0.110, 0.191 L/min – T = 20°C

In the case of diffusers 1 and 2, which differ only by the size of the active porous surface (they have very similar pore size distribution), this indicates that we are operating in the homogenous bubbling regime. Indeed, for a given gas flow-rate, a decrease of the active area results only in an increase of the bubble generation frequency which maintains the same interfacial area in the column. But, note that the gas flow-rate per pore is different, and lower for the greater area. So, the size of the diffuser active surface does not influence the efficiency of the oxygen transfer. The only advantage of a large surface diffuser is to allow the use of greater flow-rates, before reaching the critical flow-rate per pore, corresponding to “flooding” of the diffuser, where bubbles coalesce, leading to a decreasing specific area.

On Fig. 7a, it is somewhat surprising to observe that the aquarium diffusers present equivalent transfer performances. Nevertheless, the ability to maintain these performances along the time (fouling, mechanical properties...), especially

in a complex liquid medium like wine, may not be ensured with such type of systems.

The maximum transferred oxygen flux $k_L a C_{O_2}^*$ follows the similar evolution than the volumetric mass transfer coefficient $k_L a$: for a same flow-rate, whatever the tested diffuser, the maximum transferred oxygen flux is similar.

3.1.4 Effect of the container: “height to diameter” ratio

From Eqs. (1) and (13) and with Henry’s law in the case of pure oxygen bubbles ($P_{O_2} = P_{atm}$) equal to $C_{O_2}^* = P_{atm}/H_{O_2}$, the oxygen transfer yield Y_{O_2} is given by Eq. (17):

$$Y_{O_2} = \frac{k_L a P_{atm} V_{mol}}{Q M_{O_2} H_{O_2}} V_C = \frac{k_L P_{atm} V_{mol}}{Q M_{O_2} H_{O_2}} r_b \frac{H}{v_b} \pi d_i^2 \quad (17)$$

An important and significant result lies in the expression of oxygen transfer yield Y_{O_2} which is then written using Eqs. (8) and (11):

$$Y_{O_2} = \frac{k_L P_{atm} V_{mol}}{Q M_{O_2} H_{O_2}} \frac{6Q}{\pi d_i^3} \frac{18\mu H}{g d_i^2 (\rho_L - \rho_G)} \pi d_i^2 = k_L \frac{18\mu P_{atm} V_{mol}}{M_{O_2} H_{O_2}} \frac{6}{g (\rho_L - \rho_G)} \frac{H}{d_i^3} \quad (18)$$

We have seen in the preceding paragraph that bubble sizes are probably very similar whatever the type of diffuser, so the height of liquid becomes then an important parameter. Thus, for the same volume of liquid, the specific gas-liquid area is higher for container with high “height to diameter” ratio, due to longer residence time of the bubbles. For this configuration, Eq. (18) predicts higher transfer yields.

Such a simplified approach can be validated from simple experiments. Fig. 8 presents the time evolution of the dissolved oxygen concentration, performed in 2 vessels of different volumes (3 L and 6 L), but with the same diameter. The curves are similar and give similar values of the volumetric mass transfer

coefficient $k_L a$. This is in accordance with Eq. (14) $k_L a = \frac{24k_L}{\pi d_c^2} \frac{18\mu}{g (\rho_L - \rho_G)} \frac{Q}{d_i^3}$

which gives the same value of $k_L a$ for the same column diameter d_c , whatever the volume. Note that, for this same $k_L a$ value, Eq. (1) predicts a 2-fold higher oxygen transfer yield for the vessel with the greater volume (which has a 2-fold greater height). More simply, it can be said with the same flow-rate in almost the same time, a greater volume of liquid has been saturated, indicating that a greater fraction the injected oxygen quantity has been used. Note that, above a given

height where all oxygen has been transferred, increased liquid height does not bring any improvement.
 Again, this example demonstrates the interest of using a liquid volume corresponding to high aspect ratios.

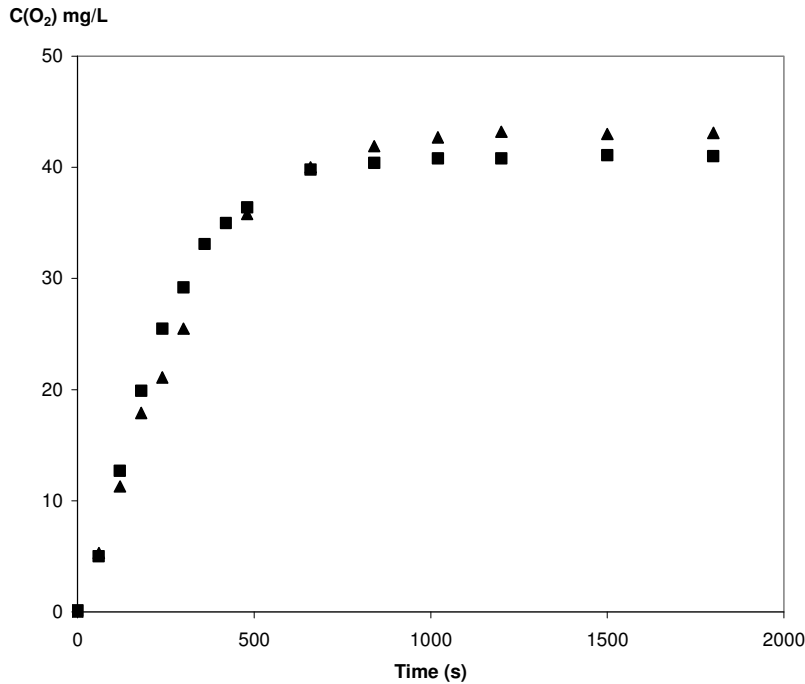


Fig. 8. Saturation experiments for 2 liquid phase volumes: 3 L (■) and 6 L (▲) in the same column (H = 1.5 m, Ø = 0.08 m)
 Sweetened aqueous solutions (200 g/L of sucrose) - Diffuser 6
 Pure oxygen flow-rate = 0.03 L/min – T = 20°C

3.2- Effect of the physico-chemical parameters of the liquid

In the previous paragraph (3.1.2), we mentioned that the solubility of a gas is dependent on the liquid composition. So, the ethanol content of the wine must be taken into account. But, micro-oxygenation is likely to be operated upon must and it is also of interest to consider the influence of sucrose concentration. In addition, the significant effect of the presence of dissolved carbon dioxide in the wine (consequently to the fermentation step) is also to be reminded (Devatine et al. 2007). Because gas–liquid mass transfer is known to be possibly influenced by the occurrence of chemical reaction, oxidation for instance, it is also necessary to consider the effect of presence of “oxygen consumer” compounds in the liquid:

SO₂ and polyphenols (from oak wood and from grape). For these last compounds (polyphenols from grape), the incidence of the type of wine upon oxygen transfer will be studied.

3.2.1 Effect of sucrose concentration

Micro-oxygenation can be operated before alcoholic fermentation to bring oxygen for yeast growth. At this step, dissolved sugar concentration is high and may influence oxygen transfer. So, it is interesting to consider this parameter and this was done in this work using sucrose.

The kinetics of oxygen saturation were obtained with various sucrose concentrations (from 150 to 350 mg/L) in aqueous solutions, using pure oxygen (0.08 L/min flow-rate) dispersed by diffuser 6.

We did not make specific experiments upon influence of sucrose concentration upon saturation concentration but several authors have reported the values of oxygen saturation concentration in aqueous solutions containing sucrose (Iwai et al. 1993, Rasmussen and Rasmussen 2003). We can note some discrepancies in the results, but undoubtedly the presence of sugar at relatively high concentration diminishes the solubility of oxygen. Such results are also in accordance with those of Sablayrolles and Barre (1986), where the oxygen solubility was shown to decrease with the concentration of sugar. Indeed, these authors observed a significant increase of the oxygen solubility between the beginning of the fermentation, where sugar is present (glucose concentration 230 g/L and observed $C_{O_2}^* = 6.03$ mg/L in respect to air), and the end of the fermentation where glucose is transformed into ethanol. Indeed, at the end of the fermentation, the saturation concentration was shown to be 8.66 mg/L in respect to air, corresponding to a 42% increase compared to the initial value.

From the saturation curves, values of the volumetric oxygen transfer coefficient $k_L a$ were computed and are given in Fig. 9, where it appears that, for 150, 200 and 250 g/L sucrose concentrations, these values are relatively similar. Beyond 250 g/L, this coefficient decreases when the sucrose concentration increases.

It is well known that viscosity of aqueous sucrose solutions increases with sucrose concentration (Chen 1985). Thus, the effect of sucrose concentration can be interpreted very similarly, as it has been done for the effect of the temperature upon mass transfer coefficient k_L , which was also a viscosity dependent parameter.

If we now consider the influence upon the maximum transferred fluxes, because values of $C_{O_2}^*$, as well as those of $k_L a$, decrease when sucrose is present, sucrose has undoubtedly a negative effect upon the maximum transferred oxygen fluxes.

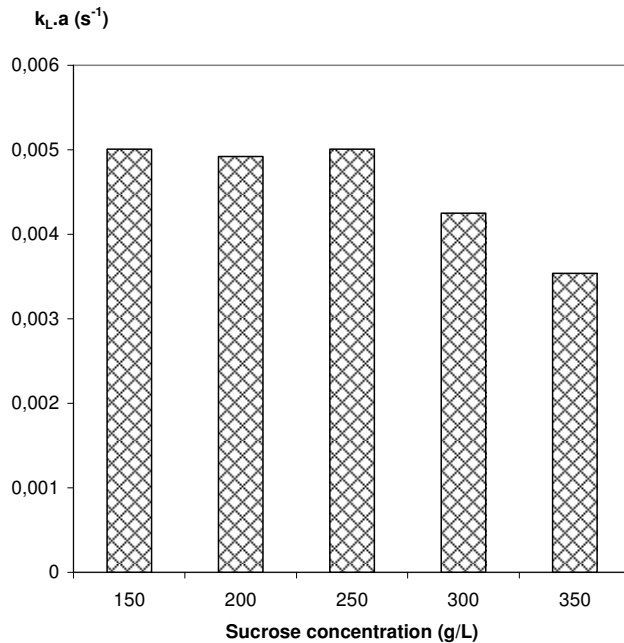


Fig.9. $k_{L,a}$ obtained for the different sucrose concentrations
 Model Solution - Column ($H = 1.5$ m, $\varnothing = 0.08$ m) - Diffuser 6
 Pure oxygen flow-rate = 0.08 L/min – $T = 20^{\circ}C$

3.2.2 Effect of ethanol concentration

Using air dispersed by diffuser 3, saturation experiments of model solutions with different volumic ethanol percentages were performed to measure the $k_{L,a}$ values.

Because oxygen is 5-fold more soluble in ethanol than in water, an increase in oxygen solubility in aqueous solutions would be expected. The phenomenon is more complex and oxygen solubility in aqueous ethanol solutions has been studied by several authors (Shchukarev and Tolmacheva 1968, Kutsche et al. 1984, Cargill 1993) and it appeared, that at low ethanol concentrations, depending upon the temperature, increase or decrease of the oxygen solubility are observed. For the sake of simplicity, in our case, we will refer to the results of Moutounet and Mazauric (2001), where a slight decrease of oxygen solubility (around 10%), up to 10% volumic ethanol fraction, is reported in the case of wines. For higher volumic fractions, oxygen solubility increases (15 mg/L in respect to air in Brandy at 66 % ethanol volumic fraction).

For three values of the air flow-rate (0.054 – 0.110 – 0.191 L/min), the $k_{L,a}$ values have been measured from these experiments to assess the influence of ethanol concentration. For each air flow-rate, these values have been compared to those

measured for distilled water saturation. Fig. 10 gives the ratio “ $k_{L,a}$ in hydro-alcoholic model solution”/“ $k_{L,a}$ in water” for different volumic percentages of ethanol.

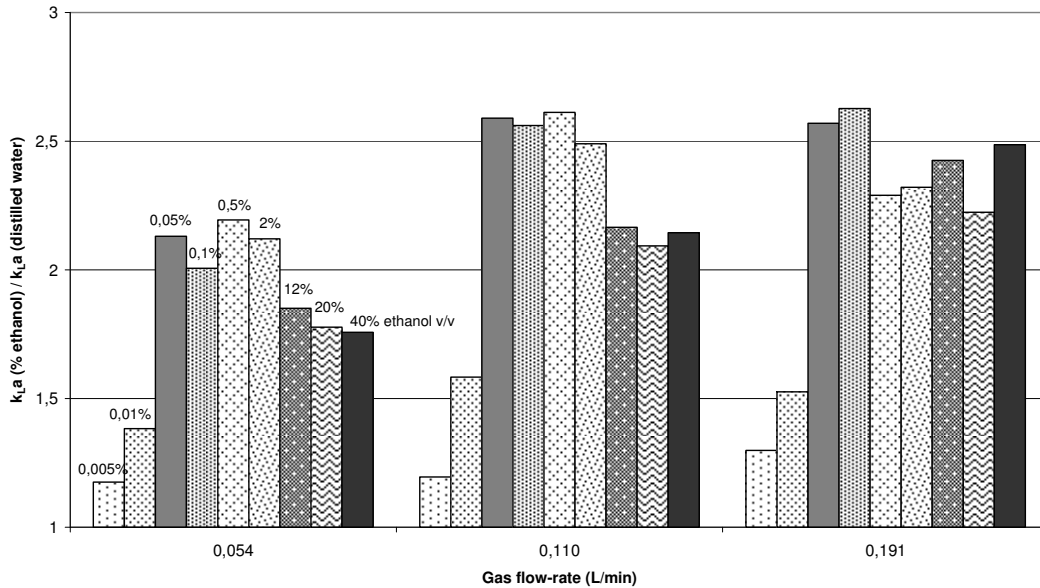


Fig. 10. Ratio “ $k_{L,a}(\% \text{ ethanol}) / k_{L,a}(\text{distilled water})$ ” obtained for the different ethanol percentages. Distilled water and hydro-alcoholic model solutions - Column ($H = 2.5 \text{ m}$, $\varnothing = 0.1 \text{ m}$) - Diffuser 3 Synthetic air flow-rates = 0.054, 0.110 and 0.191 L/min - $T = 20^\circ\text{C}$

Considering the effect of ethanol concentration upon the value of $k_{L,a}$, it was surprisingly observed that very small amounts of ethanol were able to significantly increase the $k_{L,a}$ value. On this figure, it is seen that the $k_{L,a}$ values present a maximum increase (around 2.5 fold compared to $k_{L,a}$ in distilled water), obtained at 0.05% ethanol volumic fraction, whatever the gas flow-rate in the range tested here. Beyond this value, $k_{L,a}$ remains almost constant, or slightly decreases. This increase in the $k_{L,a}$ is mainly related to the dramatic increase of the interfacial area, which can be visually qualitatively observed through the significant diminution of the bubble size. Indeed, a very small addition of ethanol causes a very sharp bubble size decrease. This result is surprising if one considers that physico-chemical properties of the liquid are almost unchanged by addition of such a small amount of ethanol. Especially, the very low variation of the surface tension σ (see Fig. 11), which is at first sight suspected to be involved because it affects the bubble size, is not able to explain this phenomenon.

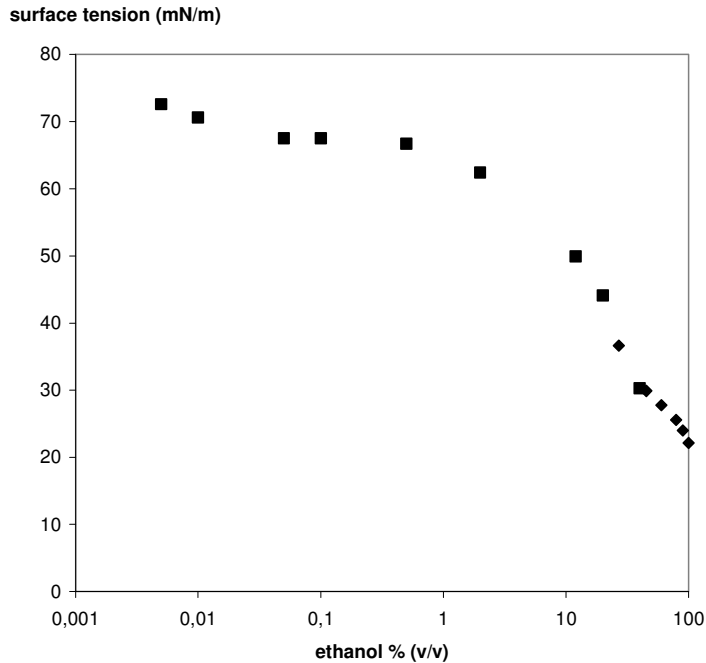


Fig. 11. Surface tension air-liquid phase (mN/m): (■) here (liquid phase = model solution with different ethanol percentage – T = 20°C) and (◆) Belda et al. 2005

But such an approach is valid when it concerns the influence of the surface tension of a pure liquid, not a mixture. Especially, it is well known that surface active components concentrate at the gas-liquid interface and strongly affect bubble size, even at very small concentrations. It may be postulated that this kind of phenomenon is present here, and that ethanol may act as a tensio-active component, leading to generation of very small bubbles, even if present at very low concentration. This tensio-active like behaviour may also explain the quasi constancy of $k_{L,a}$ beyond 0.05% ethanol concentration, value which may be related to a “saturation” of the bubble interface.

Another effect may be also proposed to explain this phenomenon: in function of the diffuser material, the presence of weak ethanol concentrations can play a dramatic role in respect to the size of the generated bubble. To assess this hypothesis, saturation experiments of two hydro-alcoholic model solutions (0.05 and 12% v/v), using synthetic air, have been realised with seven types of diffuser (referenced 1 to 7), made of different materials. As in Fig. 10, the observed $k_{L,a}$ values in hydro-alcoholic model solutions are compared to those for distilled

water saturation. Fig. 12 gives the ratio “ $k_{L,a}$ in a hydro-alcoholic model solution”/“ $k_{L,a}$ in water”, for each diffuser at the highest flow-rate (0.191 L/min).

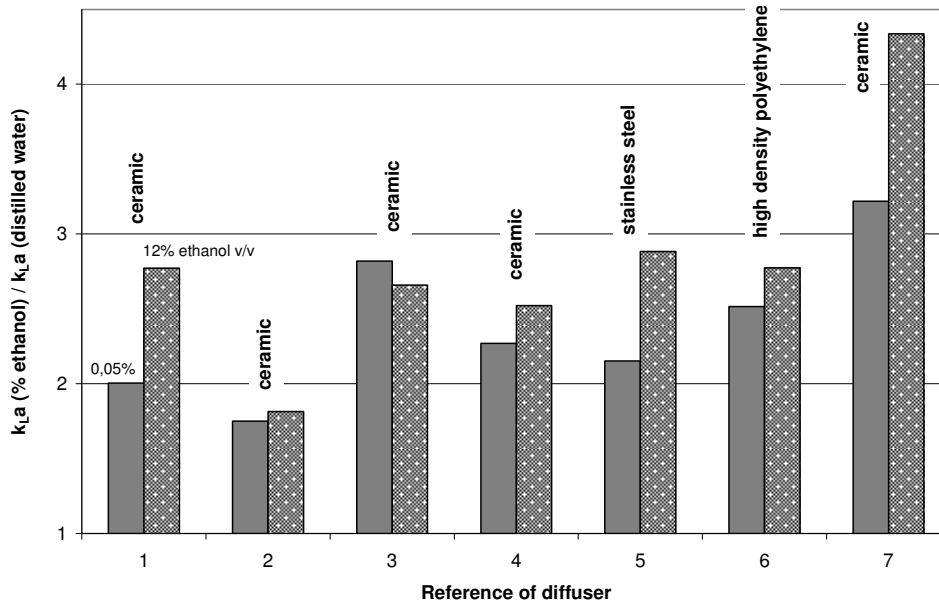


Fig. 12. Ratio “ $k_{L,a}$ (% ethanol) / $k_{L,a}$ (distilled water)” obtained for two ethanol percentages (0.05 and 12% v/v) with gas dispersion by different diffusers (referenced **1** to **7**). Distilled water and hydro-alcoholic model solutions - Column (H = 2.5 m, \varnothing = 0.1 m) Synthetic air flow-rate = 0.191 L/min - T = 20°C

From Fig. 12, it can be said that presence of ethanol provides $k_{L,a}$ significant relative enhancement in all cases, whatever its concentration, and whatever the type of diffuser. Surprisingly, the two extreme effects are found for the same material, ceramic for diffusers **2** and **7**, and this difference may be better attributed to differences in pore size and pore size distribution. Indeed, diffuser **7**, which shows the greatest relative enhancement, is the one which has the biggest average pore size with the widest distribution (see Fig. 2). So we may think that this phenomenon of bubble size diminution gives the greater benefit in the case of diffuser **7**.

Because these two extreme behaviours are related to the same material, ceramic, and because stainless steel and polyethylene exhibit similar behaviour, it can be deduced that the material of the diffuser is not, at least in these conditions, a pertinent parameter to explain the influence of ethanol. This phenomenon will

indeed deserve a deeper and specific study on specific experimental device, and is not in the scope of this work.

We have seen that, in the range we considered here, ethanol has a slight effect on the value of oxygen solubility and it was taken as unchanged here. Fig. 13 represents the computed maximum transferred oxygen fluxes $k_L a C_{O_2}^*$ versus ethanol volumic percentage, for the three gas flow-rates (0.054 – 0.110 – 0.191 L/min). A logarithmic abscissa scale is used and the maximum transferred oxygen flux without ethanol is represented by a dotted line. This figure shows the positive effect of ethanol, with a maximum transferred oxygen flux for ethanol percentages ranging between 0.05 and 2 %.

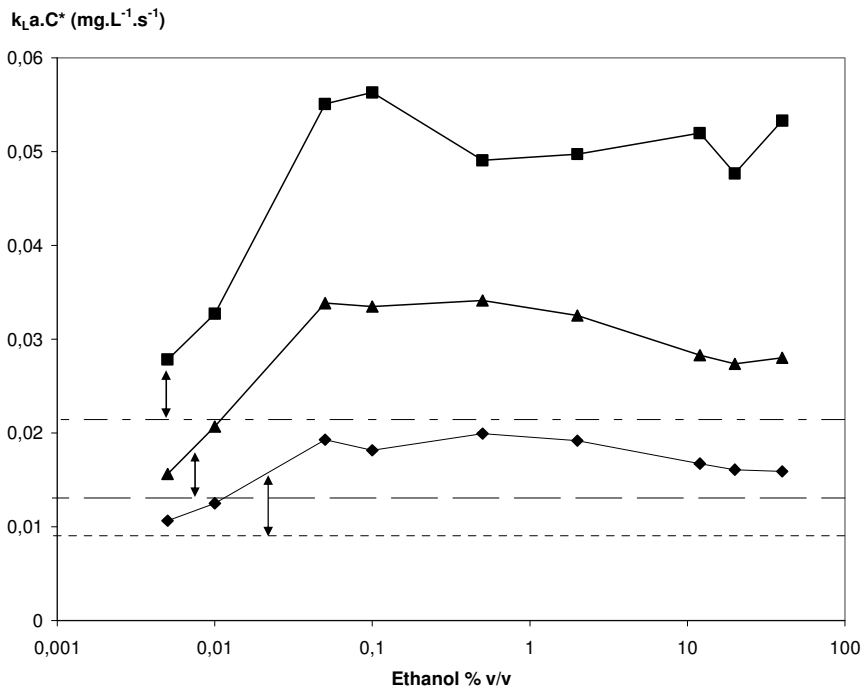


Fig. 13. Maximum oxygen fluxes ($k_L a C_{O_2}^*$) obtained for the different ethanol percentages. Hydro-alcoholic model solutions (symbol) and distilled water (line) - Column ($H = 2.5$ m, $\varnothing = 0.10$ m) Diffuser 3 - Synthetic air flow-rates = 0.054 (◆ and - - -), 0.110 (▲ and - - -) and 0.191 (■ and - - -) L/min - $T = 20^\circ\text{C}$

3.2.3 Effect of the presence of dissolved carbon dioxide CO₂

Our previous works (Devatine et al. 2007) have underlined the dramatic decrease of apparent k_{La} when dissolved carbon dioxide was present, especially at values close to saturation. We only recall here the main conclusions: massive desorption of carbon dioxide into bubbles of the oxygen stream, decreases significantly the partial pressure of oxygen in the bubble, and hence the saturation concentration $C_{O_2}^*$. As a consequence, maximum transferred oxygen yield does decrease in presence of dissolved carbon dioxide. For micro-oxygenation of wine, a maximum transferred oxygen yield drop from 77% to 9% was reported (Devatine et al. 2007). This is of great importance in the actual operation of micro-oxygenation of wines in tanks, because this could invalidate the hypothesis of total transfer that is always done.

3.2.4 Effect of the presence of “oxygen consumer” components

3.2.4.1 Effect of sulphur dioxide SO₂

This compound is frequently used in wine-making as an antibacterial agent. Three usual total SO₂ concentrations, frequently used, have been tested (0.02, 0.03 and 0.04 g/L) using a model solution (ethanol 12% v/v). During these saturation experiments using synthetic air dispersed by diffuser 3 at 0.110 L/min flow-rate, free and total SO₂ have been assayed. As expected, only free SO₂ was found to decrease due to its oxidation. For instance, for the first experiment (0.02 g/L SO₂), free SO₂ concentration decreases from 16 mg/L, at the beginning of the experiment, to 10 mg/L, when oxygen saturation is reached.

The k_{La} values are given in Table 7 and we can also observe here that the SO₂ concentration has a negligible effect upon k_{La} values. Because free SO₂ is likely to consume oxygen, we could have expected to detect an influence of this phenomenon upon the intensity of the oxygen transfer. Indeed, conventional chemical engineering literature (see for instance Treybal 1980) reports that, when a chemical reaction is present in the liquid, gas-liquid mass transfer enhancement may be encountered for certain conditions. This effect is conventionally assessed using the Hatta criterium. Such phenomenon is obviously not observed in our case, where, in spite of the oxygen consumption by free SO₂ oxidation, the SO₂ concentration proved to have no effect upon the oxygen flux

This observation indicates that kinetics of free SO₂ oxidation is slow enough, compared to the dissolution kinetics, so that no significant oxygen consumption occurs in the liquid film around bubble. This would correspond to low values of the Hatta criterium, corresponding to a mass transfer enhancement factor equal to 1.

Considering the very low values of SO₂ concentration, we may assume that oxygen saturation concentration is not influenced. So, from the observed non-

influence upon k_{La} , we can state that presence of SO_2 has no effect upon the maximum transferred oxygen flux.

SO_2 (g/L)	0	0.02	0.03	0.04
k_{La} (s^{-1})	$3.01 \cdot 10^{-3}$	$2.61 \cdot 10^{-3}$	$2.79 \cdot 10^{-3}$	$2.67 \cdot 10^{-3}$

Table 7 Experimental values of k_{La} versus SO_2 concentration
Hydro-alcoholic model 12% v/v solution
Column (H = 2.5 m, \varnothing = 0.1 m)
Diffuser 3 - Synthetic air flow-rate = 0.110 L/min - T = 20°C

3.2.4.2 Effect of phenolic compounds

3.2.4.2.1 Phenolic compounds from oak wood

The micro-oxygenation can be combined with maceration of oak wood chips to simulate the woody perception of the wine aged in barrels. The addition of oak staves or chips brings to the wine some specific volatile and phenolic compounds (Sartini et al. 2007). The polyphenols from oak wood are reactive compounds in respect to oxygen (like free SO_2) and, in the same manner their presence in the wine is also likely to influence the oxygen transfer.

One value of the concentration of macerated oak chips, 5 g/L, has been studied. 125 g of oak chips have been macerated in 3L of model solution (12% v/v) during 72 hours. After elimination of wood chips, this liquid phase has been adjusted to 20L with the model solution (12% v/v) and saturation experiments, using synthetic air dispersed by diffuser 3 with three different flow-rates (0.054 – 0.110 – 0.191 L/min) were performed.

The concentrations of the phenolic compounds have been determined by the measurement of Index of Total Phenolic compounds (ITP) and of colour intensity of wine. A Carl-Zeiss spectrophotometer was used in order to determine these data: ITP corresponds to absorbance at 280 nm wavelengths and is equal to 4, while the colour intensity is addition of absorbances at 420 and 520 nm wavelengths and its value is equal to 0.19.

From k_{La} values (Table 8), it is seen that presence of phenolic compounds, at this concentration level, has no effect upon the volumetric mass transfer coefficient.

Using the hypothesis of the non-influence upon the oxygen saturation concentration, same conclusion as in the case of free SO_2 are achieved: oxygen consumption by components issued from the maceration of wood chips has no effect upon the maximum transferred fluxes.

Chiciuc et al.: Mass Transfer in Micro-Oxygenation

Wood chips	Flow-rate (L/min)		
	0.054	0.110	0.191
no maceration	$1.78 \cdot 10^{-3}$	$3.01 \cdot 10^{-3}$	$5.53 \cdot 10^{-3}$
maceration	$1.48 \cdot 10^{-3}$	$3.27 \cdot 10^{-3}$	$5.4 \cdot 10^{-3}$

Table 8 k_{La} (1/sec) obtained with macerated wood chips
Hydro-alcoholic model 12% v/v solution
Column (H = 2.5 m, \varnothing = 0.1 m) - Diffuser 3
Synthetic air flow-rates = 0.054, 0.110, 0.191 L/min - T = 20°C

3.2.4.2.2 Phenolic compounds from grape

Very similarly, experiments were done with different types of wine to assess the effect of the specific phenolic compound extracted from grapes at different levels of concentration depending upon the first steps of the wine-making. Indeed, red wines are more loaded with this kind of phenolic compounds because the maceration step is longer. Table 9 lists the analyses of phenolic compounds.

Index of compounds	Total Phenolic	White wine	Pink wine	Red wine
		6	9	23
Color intensity		0.09	0.06	0.46

Table 9 Characteristics of phenolic compounds for different wines (white, pink and red)

Nevertheless, as in the case of phenolic compounds issued from wood staves, even if ITP values are much higher in this case, no significant effect is observed upon the values of the volumetric transfer coefficient k_{La} (see Fig. 14), and thus upon the maximum transferred oxygen flux.

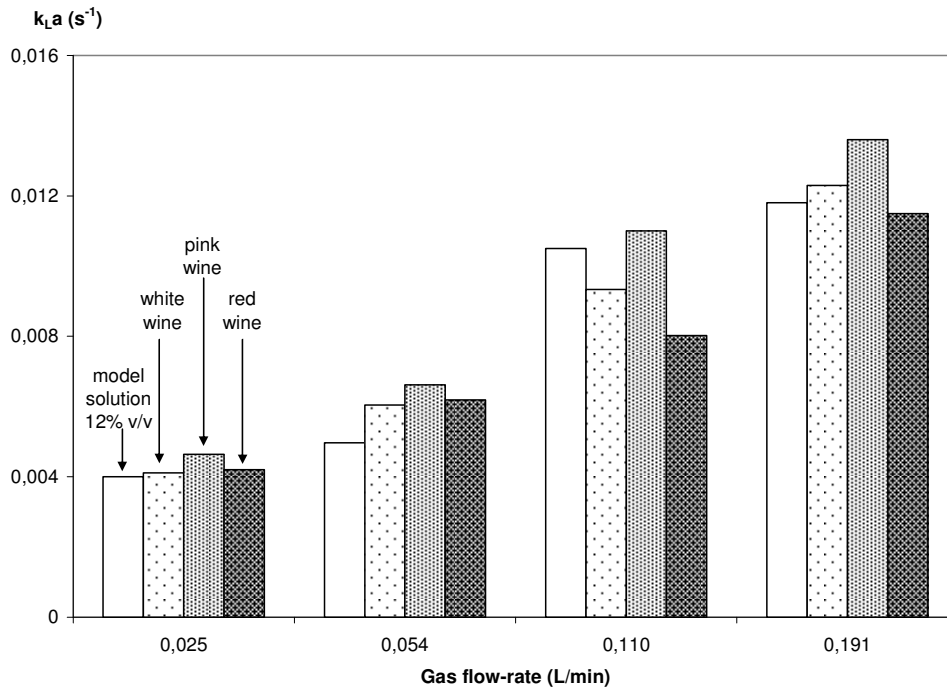


Fig. 14. k_{La} values for different solutions saturation Hydro-alcoholic model 12% v/v solution and wines (white, pink and red) - Glass reactor – Diffuser 1 - T = 20°C Synthetic air flow-rates = 0.025, 0.054, 0.110, 0.191 L/min

4. Conclusion

The main conclusions of this study are summarized in Table 10.

This study aimed at exhaustively exploring most of the parameters likely to influence oxygen transfer into wine during operation of micro-oxygenation. Most of these parameters were found to have no or very little effect, such as presence of oxygen consumer compounds or temperature. At least, such non-influent parameters are now identified, and no unexpected effect may arise from their wanted or unwanted modification during the micro-oxygenation step. Especially, it is worth mentioning that all tested diffusers exhibited very similar characteristics in respect to the transfer capacity of the dispersed gas (similar k_{La} values), indicating that they generate very similar bubble sizes, although they differ significantly in terms of material and distribution of pore sizes.

Conversely, some parameters exhibit tremendous effects, sometimes positive, like in the case of addition of very small amounts of ethanol, or negative, like in the case of the presence of dissolved carbon dioxide or sucrose at high concentration. The observed effect of ethanol is still not well explained, especially because very

low concentrations proved to greatly influence the transfer capacity (a several-fold factor). In the case of the observed negative effect of dissolved CO₂, an explanation, issued from the description of the physical process of transfer, *i.e.*, the dilution of gaseous oxygen in the bubble by desorbing CO₂, can be proposed and is detailed in some previous works (Devatine et al. 2007, Devatine and Mietton-Peuchot 2009).

	Increase of	Effect on C _{O₂} [*]	Effect on k _L a	Effect on k _L a C _{O₂} [*]
Effect of operating parameters	gas flow-rate	No effect	k _L a ↗	Positive effect
	temperature	C _{O₂} [*] ↘	k _L a ↗	Slight positive effect
	type of gas diffuser		No effect detected	
	<i>height to diameter</i> ratio of the liquid container	No effect	No effect	Positive effect
Effect of physico-chemical parameters	[sucrose]	C _{O₂} [*] ↘	k _L a ↘	Negative effect
	[ethanol]	C _{O₂} [*] ↘	k _L a ↗	Positive effect
	[dissolved CO ₂]	C _{O₂} [*] ↘	No effect	Negative effect
Effect of parameters (SO ₂ , Polyphenols)	[oxygen consumers]		No effect detected	

Table 10 Effect of operating and physico-chemical parameters upon C_{O₂}^{*}, upon k_La and upon the maximum transferred oxygen fluxes k_La C_{O₂}^{*}

Another simple but important result concerns the influence of the geometric aspect of the tank. It was shown to have a direct effect upon the oxygen transfer yield and high aspect ratio (column height / column diameter) must always be preferred. A few simple equations, derived assuming a simple hydrodynamic behaviour of the bubble swarm are proposed and allow to assess simply the effect of operating parameters like the gas flow rate. More detailed information can be found in Devatine and Mietton-Peuchot (2009).

From these experiments and their interpretation using conventional chemical engineering wisdom, it is hoped to bring a better understanding, and thus a better use, of this technique of micro-oxygenation in the complex process of wine-making. Also, as mentioned in the introduction, the main interest of this work is to provide data to assess the validity of the hypothesis of total transfer of the injected oxygen.

Nomenclature

Notation

a	specific interfacial area (m^2/m^3)
A	effective interfacial area of the bubbles (m^2)
C_1	dissolved oxygen concentration in the liquid phase at initial time (kg/m^3)
C_{O_2}	dissolved oxygen concentration in the liquid phase (kg/m^3)
$C_{\text{O}_2}^*$	oxygen saturation concentration (kg/m^3)
d	mean diameter of active pore (m)
d_c	column diameter (m)
d_i	initial diameter of bubble (m)
d_b	diameter of bubble (m)
d_{pore}	pore diameter of diffuser (m)
D	diffusion coefficients (m^2/sec)
f_n	percentage of active pore number (%)
f_p	percentage of permeability (%)
g	acceleration of gravity (m/sec^2)
H	height of liquid (m)
H_{O_2}	Henry's constant of oxygen ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{kg}$)
J	filtrated flux (L/sec)
k_L	liquid mass transfer coefficient (m/sec)
$k_L a$	volumetric transfer coefficient (1/sec)
$k_L a C_{\text{O}_2}^*$	maximum transferred oxygen (mg/L/sec)
L	active pore length (m)
M	molar mass (kg/mol)
N	total number of pore
n_i	number of active pores
P_{atm}	atmospheric pressure (Pa)
ΔP	transmembrane pressure (Pa)
P_{O_2}	partial pressure of oxygen in gaseous phase (Pa)
Q	volumetric flow-rate of gas (m^3/sec)

Q_{pore}	critical flow-rate per pore (m^3/sec)
r	radius of pores (m)
r_b	bubble production rate (1/sec)
r_i	radius of active pores (m)
T	temperature (K)
t_b	bubble rising time (sec)
S_b	bubble interfacial area (m^2)
v_b	bubble velocity (m/sec)
V_B	molar volume of solute B at its normal boiling temperature (m^3/mol)
V_c	volume of liquid phase (m^3)
V_{mol}	molar volume of a perfect gas (m^3/mol)
Y_{O_2}	oxygen transfer yield

Greek letters

μ	fluid viscosity (Pa.s)
σ	surface tension of the liquid (N/m)
ρ	volumic mass (kg/m^3)

Dimensionless number

Re	Reynolds number
Φ	association factor (= 2.6 for water)

Indexes

A	solute A
B	solute B
CO₂	carbon dioxide
G	gas phase
ITP	Index of Total Phenolic compounds
L	liquid phase
O₂	oxygen
SO₂	sulphur dioxide
W	water

References

- Artajona, J., R. Bobet, J. Marco, F. Sabat, and M.A. Torres. 1990. Expériences d'hyper-oxygénation au pénèdes. Rev. Fr. Œnol. 124: 65-67.
- Atanasova, V., H. Filcrand, V.Cheyrier, and M. Moutounet. 2002. Effect of oxygenation on polyphenol changes occurring in the course of wine-making. Anal. Chim. Acta 458(1): 15-17.

- Bailly, B. 1990. Essai d'hyper-oxygénation des moûts sur cépages locaux en Alsace. *Rev. Fr. Œnol.* 127: 9-14.
- Bakker, A. 1992. Hydrodynamics of gas-liquid dispersions. PhD Thesis, Delf University of Technology, Delft.
- Belda, R., J.V. Herraiez, and O. Diez. 2005. A study of the refractive index and surface tension synergy of the binary water/ethanol: influence of concentration. *Physics and Chemistry of Liquids.* 43 (1): 91-101.
- Bewtra, J.K., W.R. Nicholas, and L.B. Polkowski. 1970. Effect of temperature on oxygen transfer in water. *Water Res.* 4 (2): 115.
- Blanck, G. 1990. Utilisation de l'hyperoxydation pour la valorisation des moûts de tailles en champagne. *Rev. Fr. Œnol.* 124: 50-57.
- Boulet, J.C., and M. Moutounet. 1998. Elevage des vins, 3-Microoxygénation des vins. In : *Œnologie, Fondements scientifiques et technologiques*, ed. Technique & Documentation Lavoisier, Paris. 1044-1054.
- Calderbank, P.H. 1967. Gas absorption from bubbles. *The Chemical Engineer.* 45: 209-233.
- Cargill, R.W. 1993. The solubility of gases in water-alcohol mixtures. *Chemical Society Reviews.* 135-141.
- Chen, J.C.P. 1985. *Cane Sugar Handbook (11th Edn.)*. John Wiley & Sons Ltd. 1034-1037
- Cuperus, F.P., D. Bargeman, and C.A. Smolders. 1992. Permporometry: the determination of the size distribution of active pores in UF membranes. *J. Membr. Sci.* 71 (1-2): 57-67.
- Del Alamo, M., and I. Nevares. 2006. Wine aging in bottle from artificial systems (staves and chips) and oak woods anthocyanin composition. *Anal. Chim. Acta.* 563: 255-263.
- Devatine, A., I. Chiciuc, C. Poupot, and M. Mietton-Peuchot. 2007. Micro-oxygenation of wine in presence of dissolved carbon dioxide. *Chem. Eng. Sci.* 62: 4579-4588.
- Devatine, A., and M. Mietton-Peuchot. 2009. A mathematical approach for oxygenation using micro bubbles - Application to the micro-oxygenation of wine. *Chem. Eng. Sci.* 64 (9): 1909-1917.
- Fornairon-Bonnefond, C., E. Aguera, C. Deytieux, J.P. Sablayrolles, and J.M. Salmon. 2003. Impact of oxygen addition during oenological fermentation on sterol contents in yeast lees and their reactivity towards oxygen. *J. Biosci. Bioeng.* 95(5): 496-503.
- Iwai, Y., H. Eya, Y. Itoh, and Y. Arai. 1993. Measurement and correlation of oxygen solubilities in aqueous solutions containing salts and sugar. *Fluid Phase Equilibria.* 83: 271-278.
- Kutsche, I., G. Gildehaus, D. Schuller, and A. Schumpe. 1984. Oxygen solubilities in aqueous alcohol solutions. *J. Chem. Eng. Data.* 29 :286-287.

- Lemaire, T., and P. Ducournau. 2002. Micro-oxygenation in early stages: immediate effects and long term consequences, in 13^{ème} Symposium International d'Œnologie, Montpellier, France.
- Lopes de Figueiredo, M.M., and P.H. Calderbank. 1979. The scale-up of aerated mixing vessel for specified oxygen dissolution rates. *Chem. Eng. Sci.* 34(11): 1333-1338.
- Meistermann, E. 1990. Hyper-oxygénation des moûts – essais réalisés en Alsace. *Rev. Fr. Œnol.* 124: 62-64.
- Mietton-Peuchot, M., C. Condat, and T. Courtois. 1997. Use of gas-liquid porometry measurements for selection of microfiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 133: 73-82.
- Moutounet, M., J.P. Mazauric, P. Ducournau, and T. Lemaire. 2000. Micro-oxygénation des vins. Principe et applications technologiques. in V^{ème} symposium d'œnologie de Salice de Terme, Salice de Terme, Italie.
- Moutounet, M., and J.P. Mazauric. 2001. L'oxygène dissous dans les vins. *Rev. Fr. Œnol.* 186: 12-15.
- Nevarés, I., M. del Alamo, and C. Gonzalez-Munoz. 2009. Dissolved oxygen distribution during micro-oxygenation. Determination of representative measurement points in hydroalcoholic solution and wines. *Analytica Chimica Acta*. Article in press.
- Pasteur, L. 1863. Etudes sur les vins (première partie) : De l'influence de l'oxygène de l'air dans la vinification. *Compte-rendus de l'Académie des Sciences*. LVII : 936-942.
- Perry, R.H. 1997. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Seventh Edition, Mc Graw-Hill International Editions, pp. 2-127.
- Rasmussen, H.N., and U.F. Rasmussen. 2003. Oxygen solubilities of media used in electrochemical respiration measurements. *Analytical Biochemistry*. 319: 105-113.
- Ribéreau-Gayon, J., and E. Peynaud. 1961. *Traité d'œnologie*, ed. Béranger Paris, Tome II.
- Roustan, M. 2003. Transferts gaz-liquide dans procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux. Editions Dec & Doc, Paris, pp. 212 & 393.
- Sablayrolles, J.M., and P. Barre. 1986. Evaluation des besoins en oxygène de fermentations alcooliques en conditions œnologiques stimulées. *Sci. Alim.* 6: 373-383.
- Sablayrolles, J.M. 1990. Besoins en oxygène lors des fermentations œnologiques. *Rev. Fr. Œnol.* 124: 77-79.
- Salmon, J.M., C. Fornairon-Bonnefond, J.P. Mazauric, and M. Moutounet. 2000. Oxygen consumption by wine lees: impact on lees integrity during wine aging. *Food Chem.* 71(4): 519-528.

- Sardeing, R., P. Painmanakul, and G. Hébrard. 2006. Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients in gas-liquid systems: A first step to modelling. *Chem. Eng. Sci.* 61: 6249-6260.
- Sartini, E., G. Arfelli, A. Fabiani, and A. Piva. 2007. Influence of chips, lees and micro-oxygenation during aging on the phenolic composition of a red Sangiovese wine. *Food Chem.* 104 (4): 1599-1604.
- Schneider, V. 1991. Comportement des vins obtenus par oxygénation des moûts blancs. *Rev. Fr. Œnol.* 130: 33-42.
- Schlapfer, P., T. Audikowski, and A. Bukowiecki. 1949. Untersuchungen über das maximale sauerstoffaufnahmevermogen organischer flüssigkeiten und die jodometrische, Bestimmung des aufgenommenen Sauerstoffes *Schweizer Arch. Angew. Wiss. Tech.* 15: 299-307.
- Singleton, V.L. 1979. Oxidations of wines. I. Young white wines periodically exposed to air. *Am. J. Enol. Vitic.* 30: 49-54.
- Singleton, V.L. 1989. Browning and oxidation of musts and wines. *Proc. 4th Ann. Midwest Regional Grape and Wine Conf.* 4: 87-93.
- Shchukarev, S.A., and T.A Tolmacheva. 1968. Solubility of oxygen in ethanol-water mixtures. *Journal of Structural Chemistry.* 9: 16-21.
- Strehaiano, P. 1990. Oxygène et activité des levures. *Rev. Fr. Œnol.* 124: 68-71.
- Treybal, R.E. 1980. *Mass-Transfer Operations*, third edition, Mc Graw-Hill International Editions, pp. 142.
- Verhallen, P. T. H. M., L. J. P. Oomen, A. J. J. M. Elsen, and J. Kruger. 1984. The diffusion coefficients of helium, hydrogen, oxygen and nitrogen in water determined from the permeability of a stagnant liquid layer in the quasi-s. *Chem. Eng. Sci.* 39 (11): 1535-1541.
- Vivas, N., and Y. Glories. 1993. Les phénomènes d'oxydo-réduction liés à l'élevage en barrique des vins rouges : aspects technologiques. *Rev. Fr. Œnol.* 142: 33-38.
- Wilke, C.R., and P. Chang. 1955. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE J.* 1 (2): 264-270.



Micro-oxygenation of wine in presence of dissolved carbon dioxide

Audrey Devatine*, Igor Chiciuc, Christian Poupot, Martine Mietton-Peuchot

University Bordeaux 2, Faculty of Enology, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

Received 30 January 2007; received in revised form 30 April 2007; accepted 23 May 2007

Available online 29 May 2007

Abstract

Techniques for micro-oxygenation of wines are now accepted practices in wine manufacturing. But, at present time, only wine tasting and empirical know-how are used to control the oxygen input. Our work aims at a better control of oxygen input in wine, where oxygen plays a role through its solubilization and its consumption by various substrates in the wine. This work aims at implementing concepts from conventional chemical engineering, i.e., mass transfer between two fluid phases, to rationalize, quantify and master the oxygen input during or just after vinification, in respect to the quantities demanded by the wine processing. In particular, the work presented here concerns the incidence of dissolved carbon dioxide in wine on oxygen transfer. This parameter must be considered when the micro-oxygenation is applied during or after alcoholic fermentation. This study shows that the presence of dissolved carbon dioxide affects strongly the efficiency of the transfer of oxygen to the liquid: it almost decreases one order of magnitude when carbon dioxide concentration changes from 0 to 1.4 g/L. For convenience and reproducibility, experiments were performed on synthetic solutions, but part of the results was validated on real wine. An explanation based on a simplified physical description is proposed.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Absorption; Aeration; Bubble columns; Mass transfer; Micro-oxygenation; Wine

1. Introduction

All along vinification and ageing, as well as during ageing of the bottled wine, oxygen is a major actor in the wine transformation. It has a beneficial role in many steps of the wine making process (increase of the yeast population, colour stabilization, etc.), but oxygen may also be detrimental when present during specific steps (oxidation, growth of micro-organisms, etc.).

Solubilization of oxygen into broths or wines occurs when gaseous oxygen is brought into contact with the liquid. This is on purpose, as when aerated withdrawals are operated, (where oxygen concentration from 3 mg/L up to saturation can be obtained, (Moutounet and Mazauric, 2001)), or when hyper-oxygenation or micro-oxygenation are operated. This may also be an unavoidable side effect of filtration, cooling or bottling operations (Castellari et al., 2004).

Oxygen of the surrounding air may easily dissolve into grape broths and wines. But, in contrast with nitrogen or

carbon dioxide, oxygen, when dissolved, is quickly consumed, as it is involved in numerous mechanisms of oxydo-reduction reactions. Phenolic components from the grape are the main consumers of oxygen (around 60%) (Fabre, 1994). Therefore, red wines exhibit faster consumption kinetics than white wines (Moutounet and Mazauric, 2001). Other components may be involved in this consumption, like ethanol (around 20%), resulting in the formation of ethanal, and sulfur dioxide (around 12%).

Oxygen input to wine, and therefore its consumption, may vary all along the vinification. White wine broths are very oxidation sensitive, because of their low antioxidant content. To insure better stability for these wines, hyper-oxygenation, a technique using vigorous oxygen bubbling, is operated to induce browning reactions due to polyphenol oxidation (Getaz and Fabre, 1990; Schneider, 1991, 1998). The consequences of this technique upon the vinification process, used only on white broths, has been described (Artajona et al., 1990; Blanck, 1990; Dubourdieu and Lavigne, 1990; Meistermann, 1990).

During alcoholic fermentation, oxygen input improves fermentation kinetics and decreases the risks for fermentation failure, by increasing cell viability at the end of the fermentation

* Corresponding author.

E-mail address: audrey.devatine@oenologie.u-bordeaux2.fr (A. Devatine).

(Strehaiano, 1990; Sablayrolles, 1990; Lafon Lafourcade and Larue, 1981).

During maturing of the wine, oxygen input may have a structuring effect, namely by favouring colour stabilization, degradation of vegetal characteristics and disappearance of reduction taste. Traditionally, wine breeding is conducted inside barrels, and measurement of dissolved oxygen usually shows that oxygen concentration remains always very low ($< 50 \mu\text{g/L}$). Indeed, oxygen is consumed faster than it is provided because the maturing in barrels corresponds to a slow and continuous dissolution of oxygen due to permanent oxygen diffusion through the wood barrel walls and technological inputs (racking, topping-up, etc.). But quantification and control of oxygen input during these conventional maturation processes have never been controlled.

Considering ageing of the wine inside bottles, Lopes et al. (2005) have evidenced different diffusive oxygen inputs through the bottle stopper, depending upon the kind of stopper used.

So, the principle of a micro-oxygenation technique is to incorporate continuously small controlled oxygen amounts into the wine, stored inside tanks. As for barrel wine breeding, these amounts must be always inferior to the instantaneous consumption, in order to prevent from any accumulation of oxygen (Moutounet et al., 1995).

So, it is obvious that, for the wine maker, the ability to control the oxygen input in the broth would be a great help to master the vinification process. Ageing in barrels is mainly done because this technique delivers the adapted oxygen flux for the maturation process. But this technique is not convenient and not cost effective, and ageing in large tanks is without any doubt more adapted to large productions, provided the same quality is obtained. Up to now the most used micro-oxygenation technique consists in generating microbubbles of pure gaseous oxygen in the wine tank using a porous gas distributor. Oxygen perfusion through membranes, as used in animal cell culture, was never proposed. The microbubbling technique is now the accepted practice in wine manufacturing. But, up to now, the oxygen input is only monitored by tasting, and no rational technical analysis of the transfer efficiency of this process has been done. Implementation of chemical engineering concepts to these oxygenation techniques, to obtain modelling of the mass transfer phenomena between the gaseous oxygen and the liquid phase, should allow better understanding. So, scientific rules to master the technique could be proposed.

Many works in chemical engineering literature have been devoted to oxygenation techniques, especially concerning fermentation processes, but very few have specifically addressed their application to the wine process. Indeed, influence upon the transfer of oxygen, of the specific superficial tension of the wine, due to the tensio-active properties of certain of its constituents, has been pointed out (Painmanakul et al., 2005). Farines et al. (2005) have studied the oxygen transfer in wine, and have characterized the oxygen transfer using the conventional K_La parameter, the volumetric mass transfer coefficient, which does not dissociate transfer area and diffusional resistance. In this first approach, using synthetic solutions, Farines

et al. (2005) identified prominent parameters influencing this transfer coefficient, taking into account the ethanol concentration and the sugar concentration. In particular, they pointed out the surprising dramatic influence of the dissolved carbon dioxide. Indeed, when the liquid was carbon dioxide saturated, a strong decrease of K_La values was observed, and no satisfying explanation was proposed. The works presented here address this issue, and especially attempt to a better understanding of the incidence of dissolved carbon dioxide in wine upon oxygen transfer. Indeed, during or after alcoholic fermentation, high concentrations of carbon dioxide, up to saturation (1.4 g/L at 20°C), are present in the liquid, and this parameter must be considered when the micro-oxygenation is applied. The study will first present a preliminary set of experiments, performed in a 3 L agitated reactor and in a bubble column, and are devoted to validate the methods, experimental as well as mathematical, to obtain values of K_La on the experimental device. This latter was chosen to be representative of the actual micro-oxygenation operation in large tanks. Indeed, gentle bubbling in an immobile liquid phase in a column (4 or 20 L, either filled with a synthetic solution, or real wine), using specific porous distributors used for micro-oxygenation, was considered to achieve this goal. Even imperfect, this situation allows analysis of K_La values for further understanding of the phenomenon, especially concerning the influence of carbon dioxide. For convenience and reproducibility, the experiments were performed on synthetic solutions, but part of the results was validated for real wine oxygenation.

2. Material and methods

2.1. Experimental setup

Preliminary tests to validate the method were done using a 3 L glass tank stirred at 700 rpm, where gas is injected at the bottom via a high density polyethylene distributor (Porex) with pore mean diameter between 7 and $12 \mu\text{m}$. Every run is done with 2.5 L of solution.

For the study itself, as mentioned in the introduction, a bubble column (height: 2.5 m, diameter: 0.1 m) was used, where gas injection is done at the bottom using ceramic type porous distributors, specifically designed for micro-oxygenation. The experimental apparatus is shown in Fig. 1.

Two kinds of distributors were tested: a cylindrical distributor (Enodev) with a mean pore diameter of $2 \mu\text{m}$ and a plate distributor (Parsec) with a mean pore diameter of $3.5 \mu\text{m}$. Previous works in the laboratory have shown very similar performance, in terms of transfer, for these two devices. With this column, experiments were performed using two configurations: 4 or 20 L of liquid.

In all experiments, gases (nitrogen, synthetic air, pure oxygen or carbon dioxide) come from pressurized bottles and, in all cases, their flow rate was set to 0.05 L/min , at Normal Conditions. Synthetic air is composed of 20% oxygen and 80% nitrogen.

The synthetic solution is a hydroalcoholic mixture (12% volumic) containing 5 g/L tartaric acid ($\text{pH} = 3.5$) and different

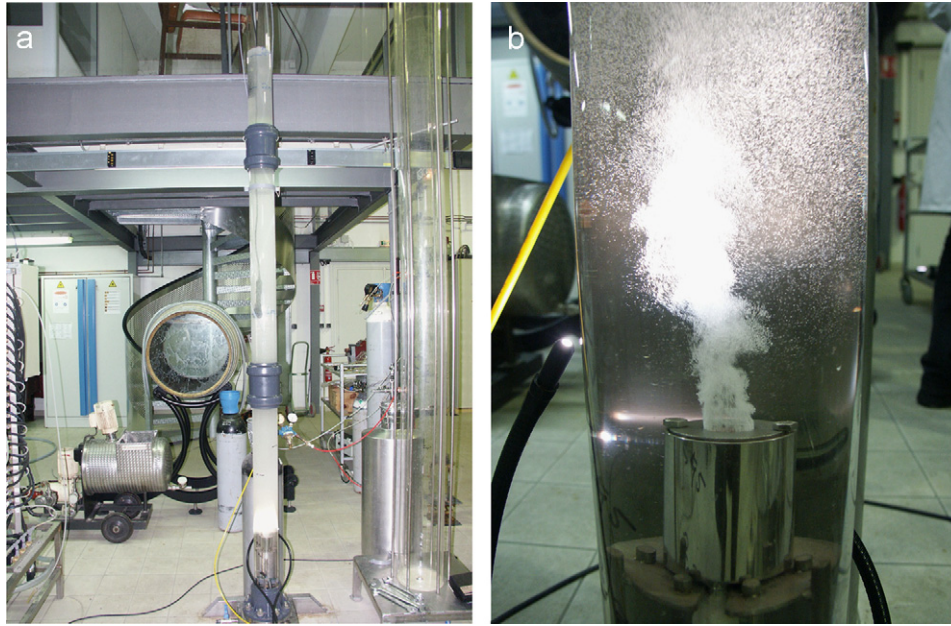


Fig. 1. (a) General view of the experimental bubble column. (b) Detailed view of the ceramic gas distributor.

concentrations of dissolved carbon dioxide (from 0 to 1.4 g/L). Experiments with a real wine, were done using a red wine with the following characteristics: 12% v/v ethanol, pH = 3.5, total acidity = 5.1 g/L of tartaric acid and two concentrations of dissolved CO₂ (0 and 1.4 g/L).

For all experiments, except those of Section 3.1.3, oxygen concentration was measured using an LDO optical oxygen probe (0.01–20 mg/L; Hach Lange). Indeed, our experiments require a probe with low response time in order to make a correct determination of K_La . The optical probe fulfils this requirement with a response time of around 5 s, while the polarographic probe (Cellox 325 (20–50 mg/L; WTW) exhibits a 90 s response time. When performing saturation with pure oxygen, the limited range of the optical probe (20 mg/L) does not allow obtaining the complete curve (up to 41 mg/L), but this drawback was judged negligible. It was also noted that accumulation of rising gas bubbles was likely to influence the measurement; therefore, the probe was set in an inverse position, i.e., its head directed upwards. The oxygen probe is located at 0.37 or 2 m from the bottom of the column, depending on the volume of solution in the column (4 or 20 L). In Section 3.1.3, for comparison of absorption experiments with air or pure oxygen, the polarographic probe was used.

Carbon dioxide concentration is obtained from discrete chemical assays using a conventional method (Caputi et al., 1970).

2.2. Methods

Volumetric transfer coefficient is obtained from a conventional dynamic method: first, oxygen is desorbed by nitrogen injection, and when the oxygen probe indicates zero oxygen concentration, nitrogen is replaced by synthetic air or pure oxy-

gen, at the same flow rate. The oxygen concentration increase is then recorded. This kind of experiment is termed “absorption experiment”. From the conventional model, that assumes homogeneous concentration in the vessel and constant saturation concentration, C^* , in time and space, K_La is obtained from the slope of the curve:

$$\ln \frac{C^* - C_i}{C^* - C} = K_L a t, \quad (1)$$

where C_i is the initial oxygen concentration (0 in this case), and C , the instantaneous oxygen concentration.

This method can be extended to “desorption experiments”, where nitrogen is injected to strip dissolved oxygen from a saturated solution, and where decrease of the initial oxygen concentration is recorded. This method is claimed to be more accurate (Wild et al., 1994), because knowledge of C^* is not needed (this feature proved to be useful when interpreting results upon the influence of dissolved carbon dioxide). In this case, K_La values are here obtained from the equation:

$$\ln \frac{C_i}{C} = K_L a t. \quad (2)$$

The estimation of the transfer efficiency can be quantified by the value of the oxygen transfer yield Y , defined as the ratio of the maximum transferable oxygen flux, $K_L a C^* V_c$, to the oxygen flux entering via the gas flow, $D(P_{O_2}/P_T)(1/V_{mol})M_{O_2}$. Introducing Henry’s constant, from Henry’s law, written as $P_{O_2} = H C^*$, it is obtained:

$$Y = \frac{K_L a V_c P_T V_{mol}}{D M_{O_2} H}. \quad (3)$$

It is important to describe in detail the procedure to obtain oxygen absorption and desorption curves in presence of CO₂.

First, all dissolved gases are desorbed by nitrogen injection. Then, the column is carbon dioxide saturated by injecting pure CO₂, and final CO₂ concentration is assayed. Pure oxygen or synthetic air is injected, and recording of the increase of the oxygen concentration by the LDO probe (up to 20 mg/L, which is the maximum range of the probe), provides the absorption curve. When oxygen concentration has reached the value 20 mg/L, gas injection is stopped and carbon dioxide is then assayed; its concentration has dropped because of its concomitant desorption during the previous oxygen loading. Then nitrogen is injected, and recording of the decrease of oxygen concentration by the LDO probe provides the desorption curve, referred to an initial CO₂ concentration corresponding to the previous assay. By essence, this procedure does not allow to obtain a desorption curve referred to a saturated carbon dioxide concentration, because oxygen loading will inevitably desaturate the solution, in respect to carbon dioxide.

3. Results and discussion

3.1. Preliminary validation tests

3.1.1. Evaluation of the oxygen saturation concentration

The value of the saturation concentration for oxygen C^* in a given liquid is a key parameter for the determination of K_La using absorption experiments. Indeed this value is involved in the evaluation of the potential of transfer ($C^* - C$). For a given temperature, C^* depends on the nature of the liquid and its dependence upon the partial pressure of oxygen in the gas is given by Henry's law, $P_{O_2} = HC^*$. To insure better accuracy, instead of using values of Henry's constant from the literature, specific experiments were performed to determine its value, for our synthetic solution and the wine. So, saturation experiments were performed with ambient air (from a compressor, partial pressure of oxygen 0.2095 atm), and equilibrium oxygen concentration is measured in the liquid (LDO probe) after sufficient time to insure equilibrium between gas and liquid in the agitated 1L becher.

So, at ambient temperature, 19 °C, the experimental values obtained for the Henry's constant are then $H = 2.47$ MPa L/g for the synthetic solution, and $H = 2.72$ MPa L/g for the wine. From these results, computed values of the saturation concentration of the synthetic solution, with synthetic air and pure oxygen are then $C^* = 8.2$ and 41.1 mg/L, respectively. For wine, computed values of the saturation concentration for synthetic air and pure oxygen are then $C^* = 7.4$ and 37.2 mg/L, respectively.

3.1.2. Comparison of K_La values obtained from absorption or desorption experiments

In Fig. 2a is shown an example of dissolved oxygen concentration curves for an absorption experiment (with synthetic air, increasing curve) and a desorption experiment (with nitrogen, decreasing curve). Fig. 2b presents the mathematical processing of the data to obtain K_La from the slopes of the curves. Note that for desorption experiment C^* is taken as 0 in the equation. As expected, it is shown that K_La values from

desorption experiments or absorption experiments are very similar (around $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) and this result validates the method.

Same type of experiments were done in the 4 L column, using pure oxygen. Figs. 3a and b show that, in this case also, K_La values are similar (3.69×10^{-3} and $4.09 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

Same type of experiments were also done in the 20 L column, using synthetic air, and similar values for K_La are also found (1.26×10^{-3} and $1.58 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, for absorption and desorption respectively, see Figs. 4a and b).

In both cases (4 and 20 L column), it can be suspected here that absorption K_La values suffer from the inaccuracy upon C^* , that is not constant in the column, due to the hydrostatic pressure. Conversely desorption experiments are not affected by this hypothesis of spatial constancy of C^* , because C^* is not involved in the calculation (Eq. (2)). Another explanation may also lie in a deviation for the hypothesis of perfectly mixed liquid phase. At this point, the accuracy of the conventional method of determination of K_La , for this configuration, i.e., the bubble column, may be discussed.

3.1.3. Comparison of K_La values obtained from absorption experiments with air or pure oxygen

Fig. 5b presents the processed curve for an absorption experiment with pure oxygen, using a polarographic probe in the 3 L agitated reactor, where K_La is determined equal to $K_La = 5.24 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. This value compares with similar experiments of Fig. 2 where synthetic air was used, and where $K_La = 4.82 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ was obtained. Note that for experiment of Fig. 5a, oxygen concentration was measured using the polarographic probe, whose response time is not very small in respect to the duration of the experiment. Indeed, for this experiment, K_La is obtained from the last points of the curve of Fig. 5a (after 100 s) where concentration evolution is slowed enough to be compatible with the low dynamics of the probe. Anyway, these experiments confirm, as expected, that the mass transfer conductance K_La , is not dependent on the oxygen partial pressure in the gaseous stream. Nevertheless, note that using pure oxygen obviously achieves higher transferred fluxes.

3.2. Influence of the dissolved carbon dioxide concentration upon oxygen transfer

3.2.1. Oxygen absorption and desorption in presence of dissolved carbon dioxide

The tests are at first done in the 4 L column and Fig. 6a presents the influence of initial dissolved carbon dioxide concentration upon the values of K_La , when injection of pure oxygen in the synthetic solution is done. These values are determined either from absorption (\blacktriangle curve) or desorption (\bullet curve) experiments, using the model described above, where it is reminded that saturation concentration C^* is assumed to be constant in time and space. Values of K_La , for absorption experiments, show a strong decrease when initial carbon dioxide concentration is increased. Conversely, and very surprisingly, the opposite variation occurs for desorption experiments.

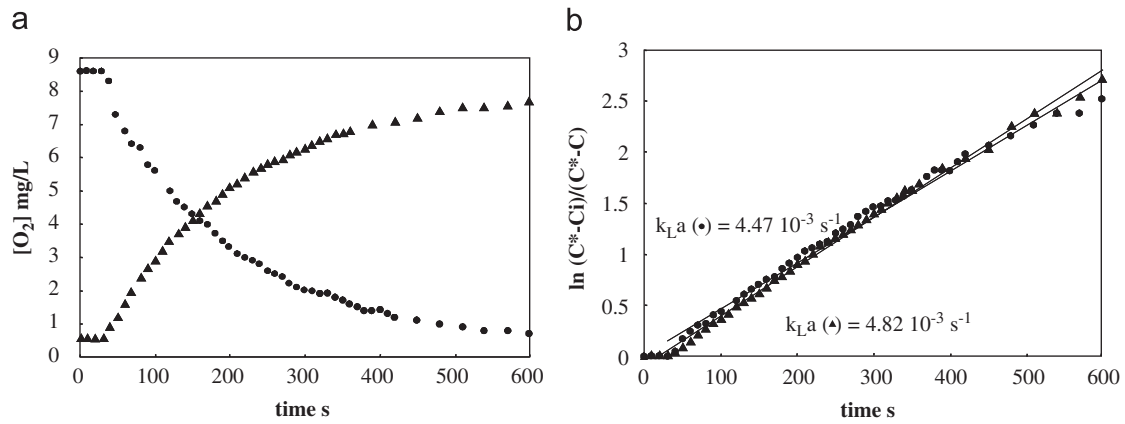


Fig. 2. (a) Absorption curve (▲) and desorption curve (●) obtained in a 3L reactor—Porex distributor—synthetic solution—with synthetic air and nitrogen ($D = 0.05 \text{ L/min}$). (b) Determination of $K_L a$ for absorption curve (▲) and desorption curve (●). Conditions as for Fig. 2a.

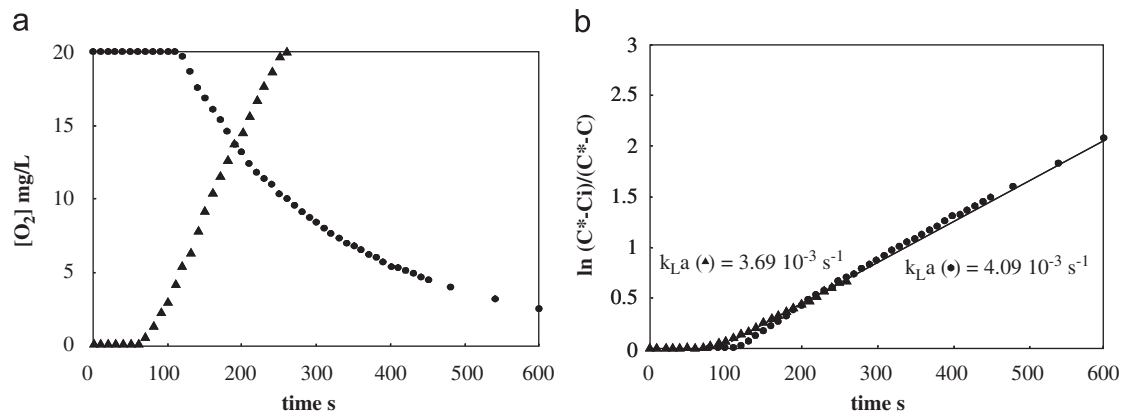


Fig. 3. (a) Absorption curve (▲) and desorption curve (●) obtained in a 4L column—Parsec distributor—synthetic solution—with pure oxygen and nitrogen ($D = 0.05 \text{ L/min}$). (b) Determination of $K_L a$ for absorption curve (▲) and desorption curve (●). Conditions as for Fig. 3a.

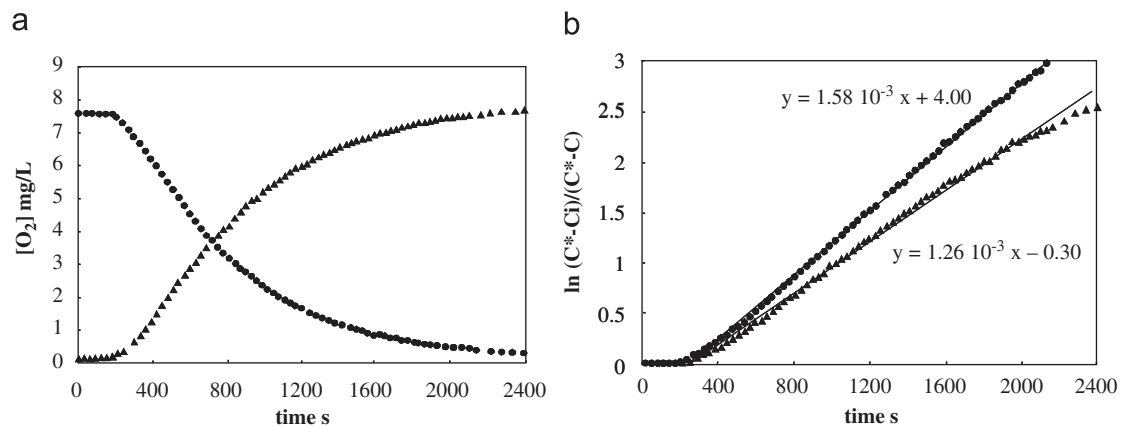


Fig. 4. (a) Absorption curve (▲) and desorption curve (●) obtained in a 20L column—Enodev distributor—synthetic solution—with synthetic air and nitrogen ($D = 0.05 \text{ L/min}$). (b) Determination of $K_L a$ for absorption curve (▲) and desorption curve (●). Conditions as for Fig. 4a.

Fig. 6b presents the computed values of the oxygen transfer yield for absorption, where it is seen the correlative loss of oxygen transfer efficiency when carbon dioxide is present.

Using the 20L column, with injection of synthetic air in a synthetic solution, similar results were found (Fig. 7a) and same variation of $K_L a$ values is observed, depending on the

direction of transfer, i.e., absorption or desorption. Fig. 7b presents the same decrease of the absorption transfer yields, which proved to be nevertheless higher than for the 4L column (almost 100% for carbon dioxide free solution). This is probably due to the longer residence time of the gas bubbles in the column.

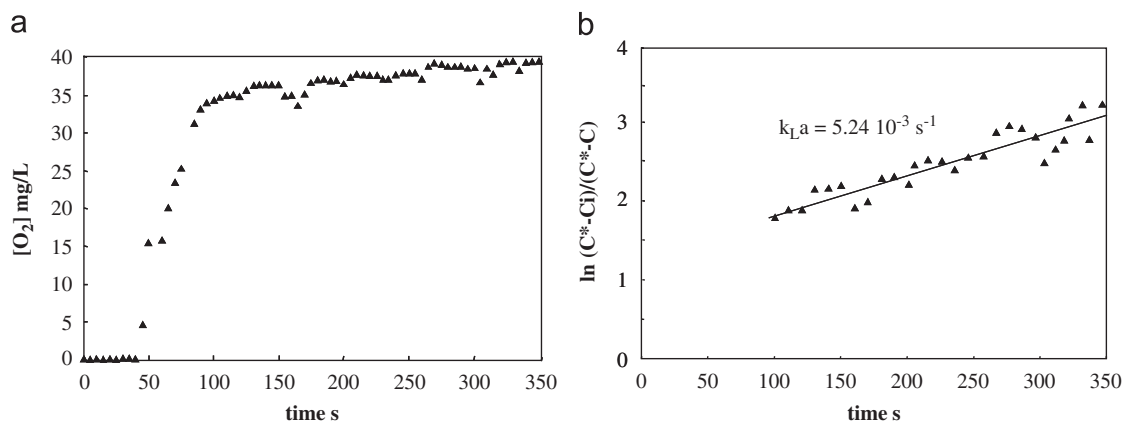


Fig. 5. (a) Absorption curve obtained in a 3 L reactor—Porex distributor—synthetic solution—with pure oxygen and nitrogen ($D=0.05$ L/min). (b) Determination of K_{La} for absorption curve. Conditions as for Fig. 5a.

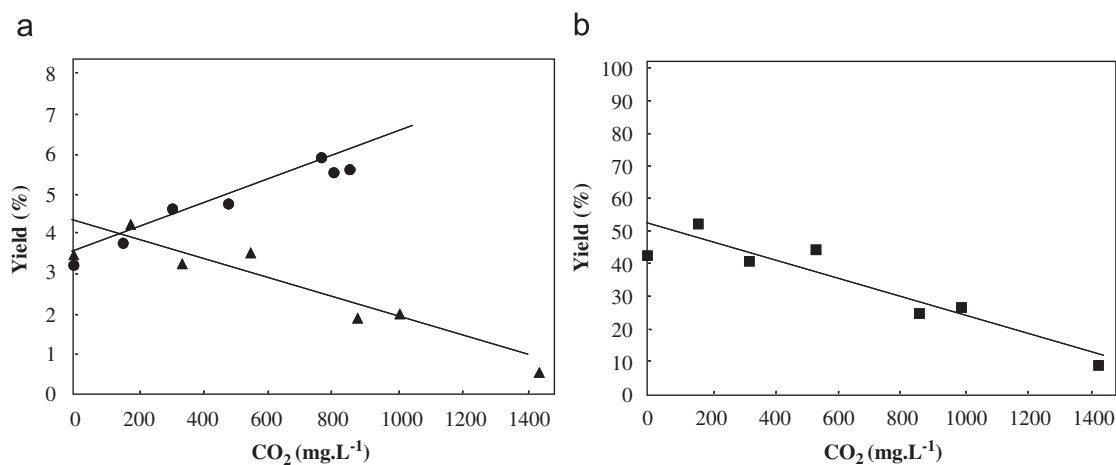


Fig. 6. (a) Values of K_{La} versus initial CO_2 concentration for absorption experiments (\blacktriangle) and for desorption experiments (\bullet) in a 4 L column—Parsec distributor—synthetic solution—with pure oxygen and nitrogen ($D=0.05$ L/min). (b) Oxygen transfer yield for different initial CO_2 concentrations. Conditions as for Fig. 6a.

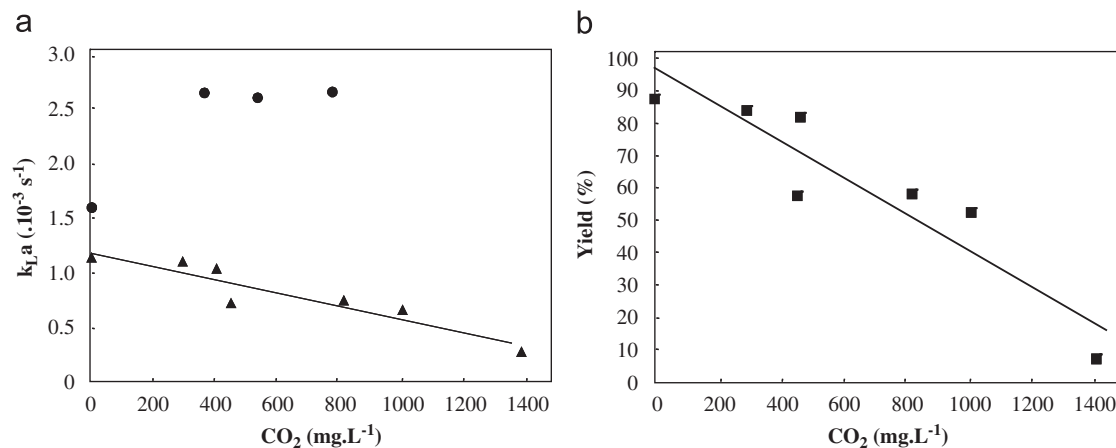


Fig. 7. (a) Values of K_{La} versus initial CO_2 concentration for absorption experiments (\blacktriangle) and for desorption experiments (\bullet) in a 20 L column—Oenodev distributor—synthetic solution—with synthetic air and nitrogen ($D=0.05$ L/min). (b) Oxygen transfer yield for different initial CO_2 concentrations. Conditions as for Fig. 7a.

3.2.2. Carbon dioxide desorption during oxygen absorption

In Fig. 8a is presented an experiment, performed in the 20L column saturated with CO₂ (corresponding to the last point of the decreasing curve in Fig. 7a), where desorption curve of CO₂ is shown in parallel with the absorption curve of oxygen. From these curves, very similar K_La values for oxygen and CO₂ were obtained (respectively 0.94×10^{-4} and $0.83 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, see Fig. 8b). This could indicate that these cross transfers follow the same path, i.e., carbon dioxide does desorb via the oxygen bubbles, and that no parallel path, as nucleation for instance, is present.

3.3. Oxygenation of wine in presence of dissolved carbon dioxide

In Fig. 9a are presented the absorption curves performed with red wine, saturated or carbon dioxide free, with pure oxygen, in the 20L column. The same trends, as in Section 3.2 are observed, i.e., a strong decrease in the transfer rates when carbon dioxide is present, which is reflected by much smaller values of the “apparent” K_La , decreasing from 1.10×10^{-3} to $1.29 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, as seen on Fig. 9b. Nevertheless, note that, in the case of wine, the determination of K_La is likely to be affected by the oxygen consumption from certain constituents of the wine, as mentioned in the introduction. Specific conventional methods for determination of K_La , developed for fermentation processes, can be proposed to account for this phenomenon (Atkinson and Mavituna, 1983). In our case, for the sake of simplicity, oxygen consumption was assumed to be low enough to slightly affect the results.

Whatever the explanation around the K_La values, presence of dissolved carbon dioxide does result in a significant decrease of the transfer efficiency, where the oxygen transfer yield drops from 77%, when the wine is initially carbon dioxide free, to 9%, when it is initially carbon dioxide saturated.

3.4. Discussion

The dependence of K_La , during oxygen absorption or desorption experiments, in respect to initial dissolved carbon dioxide concentration, as seen in Figs. 6a or 7a, is quite puzzling, and the conventional modelling of the dynamic experiments used here may be questioned. Indeed, in these experiments, massive desorption of carbon dioxide into the bubbles of the oxygen or air stream, decreases significantly the partial pressure of oxygen in the bubble, and hence the saturation concentration C^* . Therefore, for absorption experiments, the values of K_La obtained from a model that assumes constant C^* , are “apparent K_La ” values, because the actual difference of potential for transfer ($C^* - C$) has been reduced. Indeed, the oxygen transfer rate does decrease when carbon dioxide is present, but the actual mass transfer conductance, which is represented by the parameter K_La , is probably not affected in the way readily deduced from the values of the “apparent K_La ”.

Conversely, in the case of desorption experiments, the oxygen dilution effect inside the bubble does not exist (oxygen partial

pressure in the nitrogen bubbles is always close to zero, with or without CO₂), and, here, the observed flux increase can be attributed to an actual augmentation of the mass transfer conductance K_La .

An analysis of the situation, using simple physical considerations is proposed here, and reasoning using rough estimations will help assessing and comparing the quantitative influence of the different phenomena.

For instance, to estimate the decrease of the oxygen transfer driving force during absorption, i.e., the dilution effect, a simple calculation for the partial pressure of oxygen in the leaving gas stream can be done. Indeed, the carbon dioxide flux in the leaving gas stream is the desorbed carbon dioxide flux, and considering the beginning of the experiment, it could be obtained from the derivative of the desorption curve at $t = 0$, or more simply from:

$$F_{\text{SCO}_2} = (K_La)_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2i} V_c \quad (4)$$

(note, it is similar to the maximum transferable flux, as defined in the Method section) where C_{CO_2i} is the initial dissolved carbon dioxide concentration.

Similarly the transferred oxygen flux is

$$F_{\text{trO}_2} = (K_La)_{\text{O}_2} C^* V_c. \quad (5)$$

So, the leaving oxygen flux F_{SO_2} is equal to the oxygen flux entering via the gas flow F_{EO_2} from which the oxygen transferred flux is subtracted:

$$F_{\text{SO}_2} = F_{\text{EO}_2} - F_{\text{trO}_2}. \quad (6)$$

The oxygen flux entering via the gas flow, F_{EO_2} , is given by

$$F_{\text{EO}_2} = D \frac{P_{\text{O}_2}}{P_T} \frac{1}{V_{\text{mol}}} M_{\text{O}_2}. \quad (7)$$

When injection of pure oxygen is considered:

$$F_{\text{EO}_2} = D \frac{1}{V_{\text{mol}}} M_{\text{O}_2}. \quad (8)$$

Now the molar fraction of oxygen in the leaving gas is given by

$$y_{\text{SO}_2} = \frac{F_{\text{SO}_2}}{F_{\text{SO}_2} + F_{\text{SCO}_2}} = \frac{F_{\text{EO}_2} - F_{\text{trO}_2}}{F_{\text{EO}_2} - F_{\text{trO}_2} + F_{\text{SCO}_2}}, \quad (9)$$

which gives

$$y_{\text{SO}_2} = \frac{D \frac{1}{V_{\text{mol}}} M_{\text{O}_2} - (K_La)_{\text{O}_2} C^* V_c}{D \frac{1}{V_{\text{mol}}} M_{\text{O}_2} - (K_La)_{\text{O}_2} C^* V_c + (K_La)_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2i} V_c}. \quad (10)$$

The partial pressure of oxygen in the leaving gas stream is then simply given by

$$P_{\text{SO}_2} = y_{\text{SO}_2} P_T. \quad (11)$$

As already seen, in experiment of Fig. 8b, when $C_{\text{CO}_2i} = 1400 \text{ mg/L}$, K_La values for CO₂ and O₂ are similar, and in the range of 10^{-4} s^{-1} . So, using and $C^* = 41.1 \text{ mg/L}$, the value

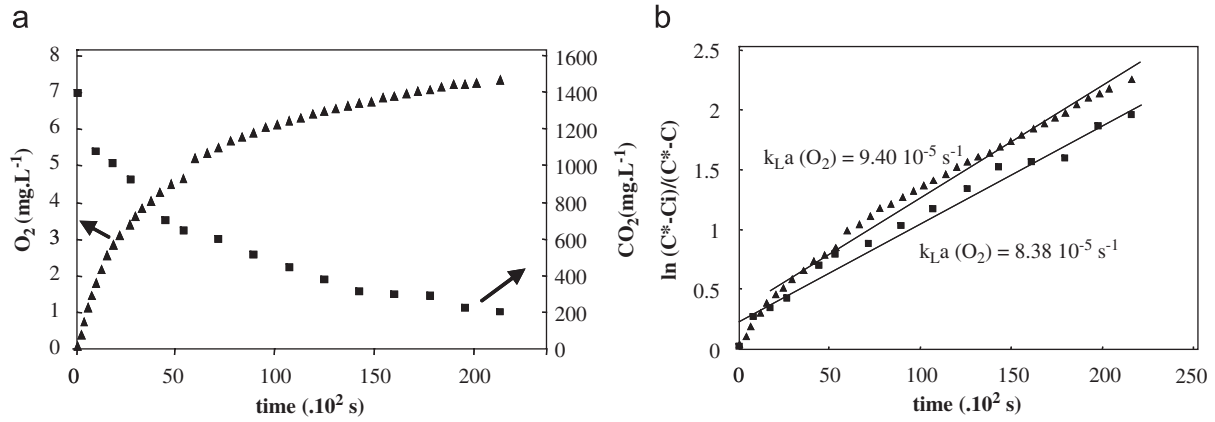


Fig. 8. (a) Simultaneous oxygen absorption curve (\blacktriangle) and carbon dioxide desorption curve (\blacksquare) in a 20 L column— ϵ nodev distributor—synthetic solution—with synthetic air and nitrogen ($D = 0.05$ L/min), initial carbon dioxide concentration 1400 mg/L. (b) Simultaneous processed oxygen absorption curve (\blacktriangle) and carbon dioxide desorption curve (\blacksquare). Conditions as for Fig. 8a.

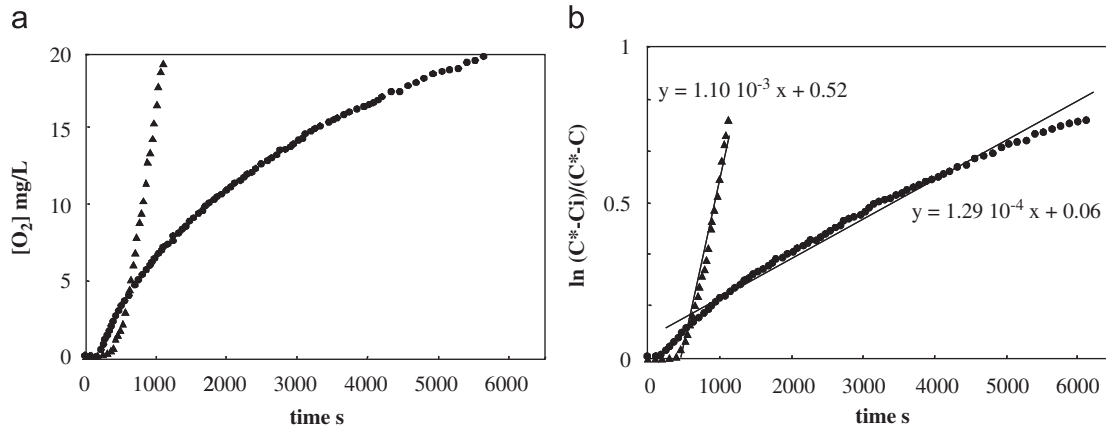


Fig. 9. (a) Absorption curves for oxygenation with pure oxygen in wine in a 20 L column, ϵ nodev distributor, ($D = 0.05$ L/min), initially carbon dioxide free (\blacktriangle), initially carbon dioxide saturated (\bullet). (b) Values of $K_L a$ versus initial CO_2 concentration for absorption experiments in wine. Conditions as for Fig. 9a.

$y_{\text{O}_2} = 0.26$ is obtained, that indicates that the partial pressure of oxygen in the leaving gas has been divided by 4, due to the transfer of CO_2 . So, this means that the average driving force in the column (which is also related to the state of mixing in the gas and in the liquid) has been strongly reduced.

An attempt to explain the modification of the mass transfer conductance, $K_L a$, is possible if effects upon the specific interfacial area, a , and those upon diffusional resistance, related to K_L , are uncoupled.

Because of the significant input of gaseous CO_2 into the bubble, the bubble diameter increases. For instance, in the case considered here, the four-fold-decrease of the oxygen partial pressure in the bubble is related to a four-fold increase of the bubble volume (because the transferred oxygen quantity is small in front of the transferred carbon dioxide quantity). This results in a $4^{1/3} = 1.58$ -fold increase for the bubble diameter. This modification of the diameter induces two phenomena: (i) an increase of the bubble rising velocity, decreasing relatively its residence time, (ii) an increase of the external area of every bubble. These two phenomena are antagonist in respect to the specific interfacial area, a , and it is expected

that it will result in a weak modification of this latter, because the decrease of the bubble residence time is compensated by the increase of every bubble area. Indeed, the interfacial area inside the column is the sum of the areas of every bubble:

$$A = n_B \pi d_B^2, \quad (12)$$

where n_B is the number of bubbles in the column (the volume of which constitutes the hold-up). The bubble production rate (number of bubbles per second) at the distributor is given by

$$r_B = \frac{D}{(4/3)\pi d_{Bi}^3} \quad (13)$$

and assuming that it is the same, with or without CO_2 transfer. Therefore the number of bubbles in the column is

$$n_B = r_B t_{\text{res}}, \quad (14)$$

where t_{res} is the residence time of the bubbles in the column. A simple expression for t_{res} is

$$t_{\text{res}} = \frac{L}{v_B} \quad (15)$$

and the interfacial area, A , is then

$$A = r_B \frac{L}{v_B} \pi d_B^2. \quad (16)$$

In particular, if the bubble rising velocity is assumed to follow the Stokes' law (because of their small size, around 400 μm):

$$v_B = g d_B^2 \frac{\rho_L - \rho_G}{18\mu}, \quad (17)$$

the residence time is proportional to the inverse of the square of the diameter, while the bubble area increases proportionally with the square of their diameter. As expected, it results in an almost constant specific interfacial area, as deduced from Eq. (16).

So, we can now only suspect that the observed mass transfer flux augmentation is related to a modification of the liquid side mass transfer coefficient. This could be attributed, for instance to the increase of the bubble rising velocity, due to the bubble diameter increase with CO_2 desorption. Indeed, this velocity increase may affect positively the mass transfer coefficient.

With the light of these semi-quantitative considerations, it can be proposed that, for oxygen desorption experiment, the observed increase of the oxygen transfer flux is almost directly related to an increase of the mass transfer coefficient K_L . Conversely, in the case of absorption experiments, the antagonist dilution effect is the strongest, and results in a global decrease of the flux. Note that, in the case of absorption, because gaseous oxygen is leaving the bubble, its diameter increase is weaker than in the case of desorption, hence a weaker K_L enhancement.

This very simplified approach has the merit to justify the sense of variation of $K_L a$, and allows comparison of the quantitative influence of these phenomena.

4. Conclusion

This study has attempted to provide experiments likely to be representative of the mass transfer occurring during micro-oxygenation of wine in tanks. Their interpretation, using the conventional $K_L a$ analysis, has been presented and the validity of the approach has been discussed all along the text. Concerning the evolution of the transfer parameters when carbon dioxide is present, certain results remain insufficiently explained, and, especially, the influence of the direction of the concomitant oxygen and carbon dioxide fluxes is only partly understood. A deeper study, involving careful modelling of the coupled transfers occurring during these dynamic experiments for $K_L a$ determination, would certainly make it possible to uncouple the effects of an actual modification of the transfer conductance and those of the modification of the transfer driving force. Indeed, analysis and understanding of gas–liquid transfer proved to be not easy in the case of concomitant transfer of two gases, especially when they exhibit very different solubilities (remember CO_2 is almost 35 times more soluble than O_2). In this situation, the $K_L a$ approach, through dynamic experiments, must be interpreted with caution. Anyway, the undeniable result is that, during micro-oxygenation, oxygen transfer fluxes do decrease in presence of dissolved carbon dioxide. It was shown

here that this affects directly the transfer yield, and this is of great importance in the actual operation of micro oxygenation of wines in tanks, because this could invalidate the hypothesis of total transfer that is always done.

Notation

A	specific interfacial area, m^2/m^3
C	instantaneous oxygen concentration, kg/m^3
C^*	oxygen saturation concentration, kg/m^3
d_B	bubble diameter, m
D	flow rate of the injected gas, m^3/s
Diff	diffusion coefficient, m^2/s
Fe	flux in the entering gas stream, kg/s
Fs	flux in the remaining gas stream, kg/s
Ftr	transferred flux, kg/s
g	gravity acceleration, m/s^2
H	Henry's constant, $\text{Pa m}^3/\text{kg}$
K_L	liquid mass transfer coefficient, m/s
$K_L a$	volumetric transfer coefficient, s^{-1}
L	height of liquid in the column, m
M	molar mass, kg/mol
n_B	bubble number
P	partial pressure, Pa
P_T	total pressure, Pa
r_B	bubble production rate, s^{-1}
t	time, s
v_B	bubble rising velocity, m/s
V_c	volume of the column, m^3
V_{mol}	molar volume of a perfect gas, m^3/mol
ys	molar fraction in the remaining gas stream
Y	oxygen transfer yield

Greek letters

μ	viscosity of the liquid, Pa s
ρ	volumic mass, kg/m^3

Subscripts

CO_2	referred to carbon dioxide
G	gas
i	initial
L	liquid
O_2	referred to oxygen

References

- Artajona, J., Bobet, R., Marco, J., Sabat, F., Torres, M.A., Torres, M., 1990. Expérience d'hyperoxygénation au Penedes. *Revue Française d'œnologie* 124, 65–67.
- Atkinson, B., Mavituna, F., 1983. *Biochemical Engineering and Biotechnology Handbook*. The Nature Press, New York, p. 737.
- Blanck, G., 1990. Utilisation de l'hyperoxydation pour la valorisation des moûts de tailles en Champagne. *Revue Française d'œnologie* 124, 50–57.
- Caputi, A., Ueda, M., Walter, P., Brown, T., 1970. Titrimetric determination of carbon dioxide in wine. *American Journal of Enology and Viticulture* 21, 140–144.
- Castellari, M., Simonato, B., Tornielli, G.B., Spinelli, P., Ferrarini, R., 2004. Effects of different enological treatments on dissolved oxygen in wines. *Italian Journal of Food Sciences* 16, 387–396.

- Dubourdieu, D., Lavigne, V., 1990. Incidence de l'hyperoxygénation sur la composition chimique et les qualités organoleptiques des vins blancs secs du bordelais. *Revue Française d'œnologie* 124, 58–61.
- Fabre, S., 1994. Destination de l'oxygène consommé par le vin. *Revue des Enologues* 71, 23–26.
- Farines, V., Hebrard, G., Poupot, C., Painmanakul, P., Mietton-Peuchot, M., 2005. Transfert d'oxygène dans les vins et les moûts. *Récents Progrès en Génie des Procédés* 92.
- Getaz, J., Fabre, S., 1990. Mesure de l'absorption d'oxygène dans les moûts par la méthode D.B.O. Résultats et applications. *Revue Française d'œnologie* 124, 124.
- Lafon Lafourcade, S., Larue, F., 1981. Viabilité des cellules en fin de fermentation alcoolique. *Bulletin de la Société Française de Microbiologie Reims*, 147–172.
- Lopes, P., Saucier, C., Glories, Y., 2005. Nondestructive colorimetric method to determine the oxygen diffusion rate through closures used in winemaking. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 6967–6973.
- Meistermann, E., 1990. Hyperoxygénation des moûts—Essais réalisés en Alsace. *Revue Française d'œnologie* 124, 62–64.
- Moutounet, M., Mazauric, J.P., 2001. L'oxygène dissous dans les vins. *Revue Française d'œnologie* 186, 12–15.
- Moutounet, M., Ducournau, P., Chassin, M., Lemaire, T., 1995. Appareillage d'apport d'oxygène aux vins—Son intérêt technologique. *Enologie* 95, Technique & Documentation Lavoisier, Paris, pp. 411–414.
- Painmanakul, P., Loubiere, K., Hebrard, G., Mietton-Peuchot, M., Roustan, M., 2005. Effect of surfactants on liquid side mass transfer coefficient. *Chemical Engineering Science* 60 (22), 6480–6491.
- Sablayrolles, J.M., 1990. Besoins en oxygène lors des fermentations œnologiques. *Revue Française d'œnologie* 124, 77–79.
- Schneider, V., 1991. Comportement des vins obtenus par oxygénation des moûts blancs. *Revue Française d'œnologie* 130, 33–42.
- Schneider, V., 1998. Must hyperoxidation: a review. *American Journal of Enology and Viticulture* 49 (1), 65–70.
- Strehaiano, P., 1990. Oxygène et activité des levures. *Revue des Enologues* 124, 68–71.
- Wild, G., LaraMarquez, A., Poncin, S., Midoux, N., 1994. Revue critique de techniques de détermination du coefficient volumique d'adsorption gaz-liquide $K_L \cdot a$ dans les réacteurs utilisés en biotechnologie. *Récents Progrès en Génie des Procédés* 34 (8), 109–114.

3.3. CONCENTRATIONS A SATURATION DE L'OXYGENE ET DU DIOXYDE DE CARBONE. LES POINTS D'EQUILIBRE.

3.3.1. INTRODUCTION

Le dioxyde de carbone et l'oxygène sont deux gaz qui se trouvent dissous dans le vin, parfois simultanément, et qui peuvent intervenir sur la qualité et sur la perception organoleptique du vin. L'oxygène est contenu dans l'atmosphère environnante et peut être transféré au vin au cours d'opérations effectuées au contact de l'air ou à partir d'opérations de micro-oxygénation avec de l'oxygène pur où l'apport d'oxygène est plus maîtrisable par rapport au premier cas. Le dioxyde de carbone est produit naturellement et principalement pendant la fermentation alcoolique (lors de la dégradation du sucre, par les levures, en alcool et en CO₂), et la fermentation malolactique (lors de la transformation par les bactéries de l'acide malique en acide lactique avec dégagement de CO₂). Les concentrations en dioxyde de carbone sont importantes lors de la fermentation alcoolique et ensuite dans les vins nouveaux. Le rendement moyen en dioxyde de carbone, lors de la fermentation alcoolique, se situe entre 0,4 et 0,5 g de CO₂ par gramme de sucre dégradé, en fonction des souches *Saccharomyces Cerevisiae* employées (Flanzy, 1998). Ainsi, Bely et al. (1990) ont établi que lors de la fermentation alcoolique, un moût contenant 195 g.L⁻¹ de sucre libre une quantité de CO₂ égale à 90 g.L⁻¹. Hormis la quantité de CO₂ libérée dans le ciel de cuve, il reste une quantité de CO₂ dissous dans le vin. Les quantités de dioxyde de carbone dissoutes lors de la fermentation alcoolique sont élevées et proches de la saturation, grâce au dégagement fermentaire, et ces concentrations baissent vers la fin de la fermentation avec le ralentissement de l'activité des levures.

La teneur en CO₂ dissous dans le vin a une incidence sur la perception organoleptique de celui-ci. Ainsi une concentration élevée en dioxyde de carbone donne un picotement caractéristique lors de la dégustation du vin et à l'opposé une concentration faible en ce gaz donne une sensation fade. Aux concentrations optimales, le CO₂ dissous augmente l'arôme et donne de la fraîcheur au vin. En fonction du vin, la quantité recommandée de CO₂ dissous est différente. Dans les vins blancs, les quantités recommandées se situent entre 500 et 700mg.L⁻¹ et dans les vins rouges autour de 200 mg.L⁻¹ (Ribéreau-Gayon P. et al., 2004).

La solubilité du dioxyde de carbone dans le vin, c'est-à-dire la saturation par rapport à un gaz constitué de CO₂ pur, est fonction de la température du vin (figure 3.1) (Boulton et al., 1996). Ainsi, par exemple à 40°C, la saturation en CO₂ est de 0,85 g.L⁻¹, à 20°C la saturation en CO₂ est de 1,4 g.L⁻¹ et à 0°C la saturation en CO₂ est de 2,45 g.L⁻¹; la diminution de la température augmente la concentration en dioxyde de carbone dissous dans le vin.

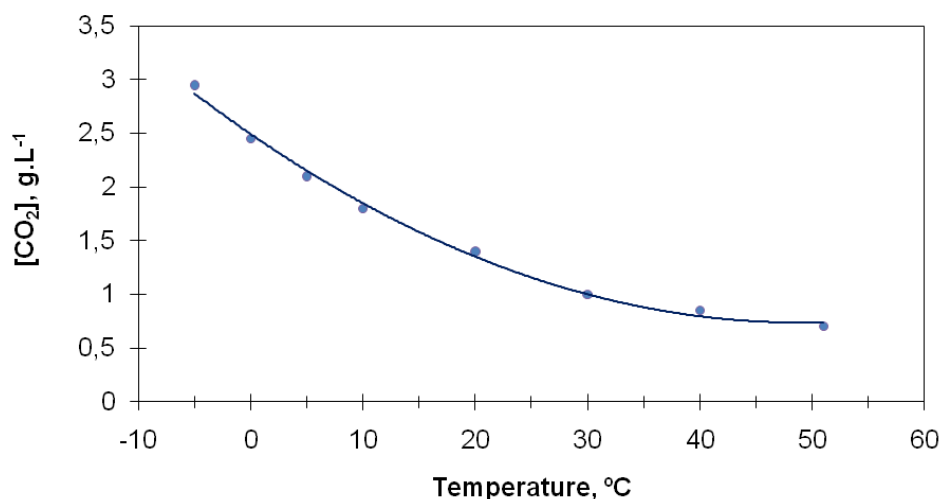


Figure 3.1. Solubilité du CO₂ dans un vin de table sec en fonction de la température (Boulton et al., 1996)

Il est communément admis que la maîtrise de la concentration en dioxyde de carbone dissous, aux valeurs proches de la saturation dans le vin, peut servir de protection contre l'oxydation indésirable. Cependant il n'est proposé aucune explication rationnelle à cette constatation. Par contre aux faibles valeurs de dioxyde de carbone dans le vin, le risque d'oxydation de vin est plus important (Lonvaud-Funel, 1976).

Il a été également mis en évidence dans la partie 3.2. (Micro-oxygénation de vin en présence de dioxyde de carbone dissous), lors d'expériences d'oxygénation en régime transitoire, que la présence de CO₂ dissous se traduisait par une diminution du coefficient de transfert volumétrique apparent ($k_L a$) et cet effet a été attribué à la diminution de la pression partielle d'oxygène dans les bulles causée par la désorption du CO₂.

Un effet similaire de baisse de la pression partielle de l'oxygène peut être également à l'origine de cet effet « protecteur », c'est-à-dire que la présence de dioxyde de carbone dissous limite la quantité d'oxygène dissous qui peut co-exister dans la phase liquide. Une analyse

thermodynamique simple sur un système à l'équilibre peut être réalisée et est développée ci-après.

En considérant le cas d'un ciel gazeux constitué d'air en contact avec un vin contenant du CO₂ dissous, la pression totale P_T est égale à la somme des pressions partielles des 2 gaz présents :

$$P_T = P_{air} + P_{CO_2} \quad (1)$$

L'équilibre permet d'écrire pour chaque gaz

$$C_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{H_{CO_2}} \quad (2)$$

et

$$C_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{H_{O_2}} \quad (3)$$

soit en développant

$$C_{O_2} = \frac{1/5 P_{air}}{H_{O_2}} = \frac{P_T - P_{CO_2}}{5 H_{O_2}} = \frac{P_T}{5 H_{O_2}} - \frac{P_{CO_2}}{5 H_{O_2}} = \frac{P_T}{5 H_{O_2}} - \frac{C_{CO_2} H_{CO_2}}{5 H_{O_2}} \quad (4)$$

L'équation 5 obtenue met en relation les concentrations en oxygène et en dioxyde de carbone dissous dans le vin :

$$C_{O_2} = C_{O_2}^*|_{air} - C_{CO_2} \frac{H_{CO_2}}{5 H_{O_2}} \quad (5)$$

ce qui correspond à une droite qui sera appelée *droite d'équilibre d'un système binaire* et dont la pente peut être obtenue facilement par

$$m_{bin} = -\frac{H_{CO_2}}{5 H_{O_2}} = -\frac{C_{O_2}^*|_{air}}{C_{CO_2}} = -\frac{7,9}{1550} \cong -0,005 \quad (6)$$

$$\frac{H_{CO_2}}{5 H_{O_2}} = \frac{C_{O_2}^*|_{air}}{C_{CO_2}^*} ; \quad \frac{P_T = H_{CO_2} C_{CO_2}^*}{P_T = H_{O_2} C_{O_2}^*|_{air}} \quad (7) \quad I = \frac{H_{CO_2} C_{CO_2}^*}{H_{O_2} C_{O_2}^*|_{air}} \quad (8)$$

Nous avons voulu apporter une justification expérimentale à cette analyse. Les expérimentations de saturation en oxygène en présence de CO₂ dissous, telles que présentées à la partie 3.2. (Micro-oxygénation de vin en présence de dioxyde de carbone dissous), ne peuvent pas être utilisées. En effet, à l'état final d'équilibre, à la fin de l'expérience, la concentration en CO₂ dissous est devenue nulle car celui-ci a été complètement désorbé dans les bulles d'oxygène ou d'air, causant les effets de ralentissement du transfert qui ont été déjà mentionnés.

Une expérience du même type où la concentration en CO₂ sera maintenue constante par un apport permanent, par injection de CO₂ gazeux, est réalisée. Dans ce cas, la partie transitoire de l'expérience n'est pas interprétée mais seulement l'état d'équilibre final obtenu.

Notons l'analogie de cette expérience avec la situation réelle d'un moût en fermentation soumis à un contact parasite d'air. En effet la production *in situ* de CO₂ par les levures génère un flux gazeux qui quitte le système, et qui est en quelque sorte équivalent à l'injection de CO₂ gazeux proposé dans cette expérience.

3.3.2. MATERIELS ET METHODES

3.3.2.1. Solutions étudiées

Cette étude est réalisée sur une solution modèle de vin de TAV=12% vol. contenant 5g.L⁻¹ d'acide tartrique et de pH=3,5. La solution modèle permet de s'affranchir de la consommation d'oxygène par les constituants du vin. La solution est placée dans un réacteur en verre PYREX de 3L. Ce réacteur a des ouvertures spécialement conçues pour passer les sondes comme l'électrode du pH-mètre ou la sonde d'oxygène, les diffuseurs de gaz et pour récupérer des échantillons à analyser.

3.3.2.2. Schéma de l'installation

Le schéma de l'installation est présenté sur la figure 3.2. Les deux circuits sont séparés pour chaque gaz afin d'apporter séparément l'air synthétique (1) et le dioxyde de carbone (2).

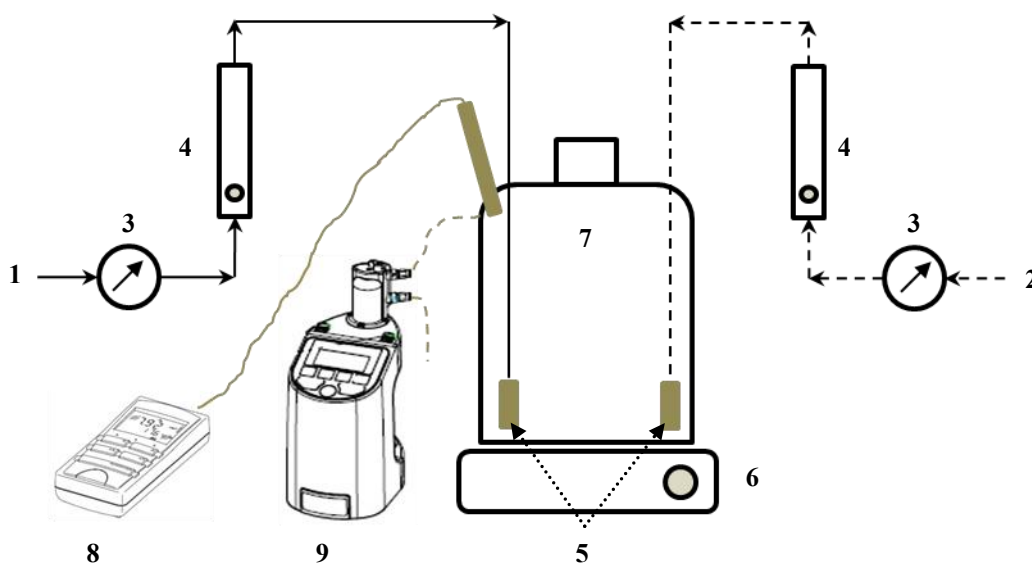


Figure 3.2. Schéma de l'installation

1 – Arrivée d'air ; 2 – Arrivée de CO₂ ; 3 – Manomètres ; 4 – Débitmètres ;
5 - Diffuseurs de gaz ; 6 - Agitateur magnétique ; 7 - Réacteur ; 8 - Sonde à O₂ ; 9 - CarboQC

L'alimentation en gaz est effectuée à partir des deux bouteilles sous pression : une bouteille d'air synthétique (80% d'azote - 20% d'oxygène) et une bouteille de dioxyde de carbone (100% de CO₂). Les débits de gaz envoyés vers le réacteur sont contrôlés à l'aide des débitmètres à bille de saphir Sho-Rate 1353 (4) qui ont été préalablement étalonnés. L'apport des gaz se fait au bas du réacteur par l'intermédiaire des diffuseurs de marque POREX (5). Le milieu est agité au moyen d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique (6) à une vitesse d'agitation réglée à 700 tours/min.

La mesure de la concentration en oxygène dissous dans le milieu est réalisée en continu à l'aide de la sonde LDO HQ 10 de Hach Lange (8), placée dans le réacteur. La mesure de la concentration en dioxyde de carbone est réalisée à l'aide de l'appareil CarboQC d'Anton Paar

(9), placé à l'extérieur du réacteur et relié au réacteur par un tuyau qui permet d'effectuer des prélèvements pour une mesure en continu.

3.3.2.3. Déroulement de l'étude

Le mode opératoire permet de suivre les cinétiques de saturation en oxygène et en dioxyde de carbone dans la solution modèle et d'établir les valeurs finales de saturation de ces deux gaz en fonction de leurs concentrations. Tout d'abord, la solution modèle est dégazée à l'azote afin d'obtenir des concentrations en oxygène dissous et en dioxyde de carbone dissous égales à 0 mg.L⁻¹. Suite au dégazage à l'azote, les deux gaz (air et dioxyde de carbone) sont injectés, avec des débits précis et constants, dans la solution modèle contenue dans le réacteur. Pendant l'apport de ces deux gaz, les concentrations en oxygène et en dioxyde de carbone dissous sont suivies. L'expérimentation est poursuivie jusqu'à la stabilisation de leurs concentrations respectives.

Pour obtenir les valeurs de saturation de l'oxygène en absence de dioxyde de carbone et inversement, un seul gaz est injecté. La valeur de la concentration à saturation est obtenue quand la concentration de ce gaz ne varie plus.

3.3.3. RESULTATS ET DISCUSSION

Dans un premier temps, les valeurs de concentrations à saturation pour l'oxygène seul et le dioxyde de carbone seul sont déterminées. Ainsi, à 20°C, la concentration à saturation du dioxyde de carbone est égale à 1550 mg.L⁻¹ ; à cette même température, la concentration à saturation de l'oxygène vis-à-vis de l'air synthétique est égale à 7,9 mg.L⁻¹.

Les résultats d'apport de l'oxygène et du dioxyde de carbone dans la solution modèle sont présentés sur les différentes courbes de la figure 3.3. Plusieurs essais à différents débits d'injection de ces gaz sont réalisés. Les courbes de saturation dépendent du débit d'injection. Plus le débit d'un gaz est grand par rapport à l'autre gaz, plus sa concentration finale dans le milieu augmente. Par exemple la figure 3.3a donne les courbes de saturation pour un débit d'air synthétique égal à 0,026 L.min⁻¹ et un débit de CO₂ égal à 0,27 L.min⁻¹. Dans ces conditions, la concentration d'équilibre de l'oxygène vis-à-vis de l'air est de 0,6 mg.L⁻¹ et celle du dioxyde de carbone est égale à 1430 mg.L⁻¹. Avec la montée du débit d'oxygène, une

diminution de la concentration en dioxyde de carbone est observée. Ainsi à un débit d'air synthétique égal à $0,26 \text{ L.min}^{-1}$ et un débit de CO_2 égal à $0,14 \text{ L.min}^{-1}$ (figure 3.3f), la concentration d'équilibre de l'oxygène vis-à-vis de l'air est de $4,6 \text{ mg.L}^{-1}$ et celle du dioxyde de carbone est égale à 570 mg.L^{-1} à une température de 20°C .

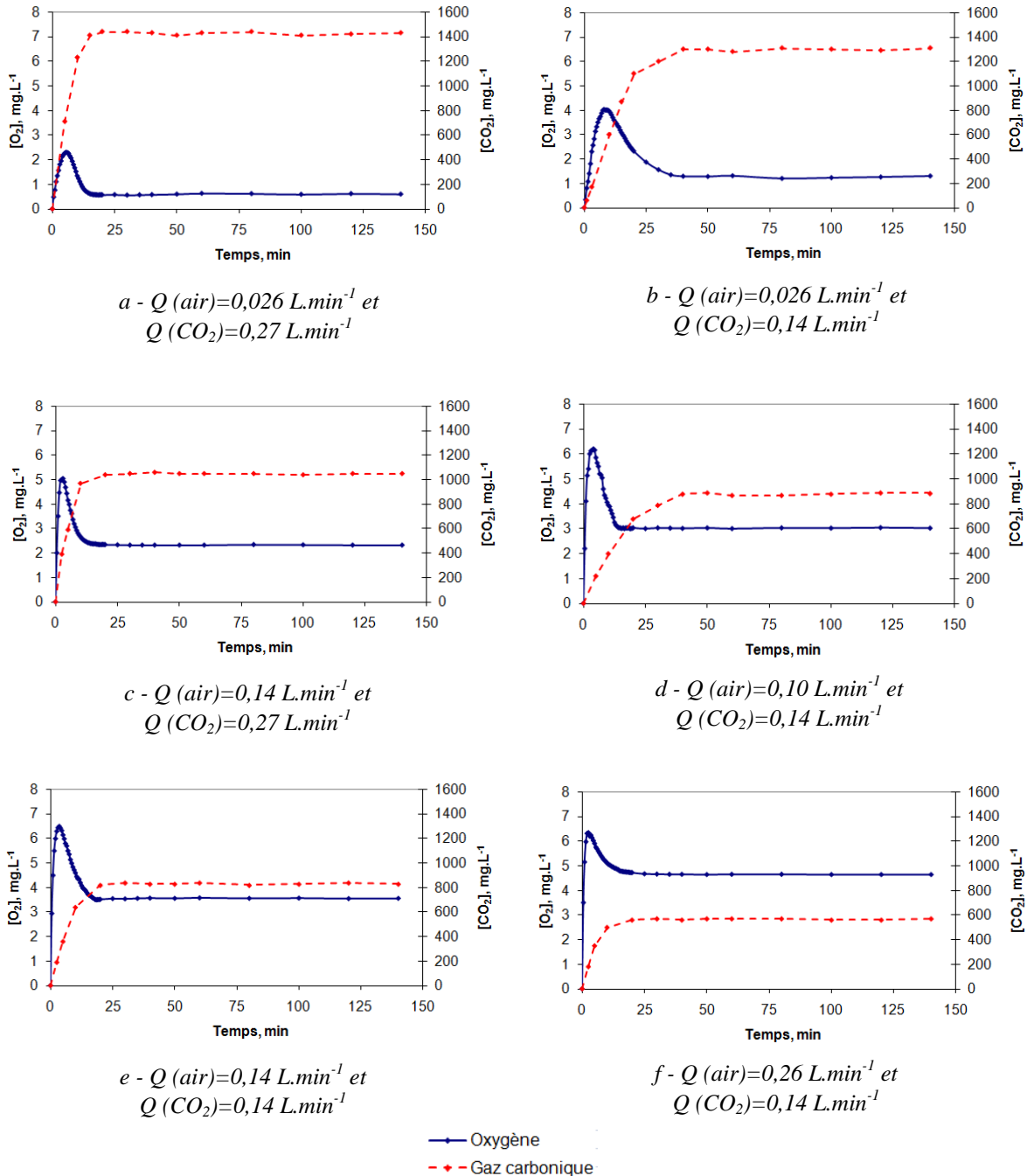


Figure 3.3. Apport d'oxygène (air synthétique) et de dioxyde de carbone dans la solution modèle

L'analyse des courbes, lorsque les concentrations n'évoluent plus, est basée sur deux hypothèses :

- i) le système est en régime stationnaire, il n'y a plus de transfert. Tout le CO₂ et l'O₂ injectés se retrouvent dans le gaz de sortie ;
- ii) les concentrations en CO₂ et O₂ dissous sont en équilibre thermodynamique avec leur pression partielle dans le gaz de sortie. Ce sont les pressions partielles de deux gaz dans le débit global (somme des débits d'oxygène et de dioxyde de carbone) qui impose la saturation.

Ainsi, la fraction molaire d'oxygène en sortie en régime stationnaire $y_{O_2}^s$ est donnée par le rapport des débits molaires partiels dans le gaz de sortie, obtenus à partir des valeurs des débits molaires de gaz injectés :

$$y_{O_2}^s = \frac{N_{O_2}^s}{N_{air}^s + N_{CO_2}^s} = \frac{N_{O_2}^e}{N_{air}^e + N_{CO_2}^e} = \frac{1/5 N_{air}^e}{N_{air}^e + N_{CO_2}^e} \quad (9)$$

La concentration d'équilibre dans le liquide est alors :

$$C_{O_2}^f = \frac{y_{O_2}^s P_T}{H_{O_2}} = \frac{1/5 N_{air}^e}{N_{air}^e + N_{CO_2}^e} \frac{P_T}{H_{O_2}} = \frac{N_{air}^e}{N_{air}^e + N_{CO_2}^e} \left(\frac{1/5 P_T}{H_{O_2}} \right) = \frac{N_{air}^e}{N_{air}^e + N_{CO_2}^e} C_{O_2}^* |_{air} \quad (10)$$

De même :

$$C_{CO_2}^f = \frac{N_{CO_2}^e}{N_{air}^e + N_{CO_2}^e} C_{CO_2}^* \quad (11)$$

La figure 3.4 permet de comparer les valeurs théoriques et expérimentales des concentrations en régime stationnaire.

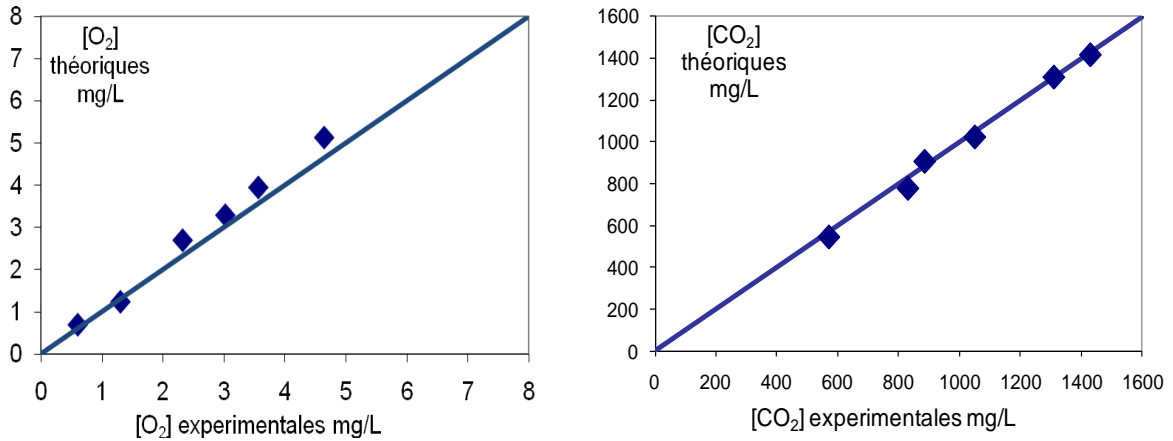


Figure 3.4. Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des concentrations en O₂ et CO₂ dissous en regime stationnaire

La relation entre les concentrations d'équilibre du système binaire peut être établie. En effet, en considérant deux expériences A et B, il est possible d'écrire :

$$\text{pour l'expérience A : } C_{O_2}^{fA} = \frac{N_{air}}{N_{air} + N_{CO_2}} C_{O_2}^* \Big|_{air} = R_{O_2}^A C_{O_2}^* \Big|_{air} \quad (12)$$

$$C_{CO_2}^{fA} = \frac{N_{CO_2}}{N_{air} + N_{CO_2}} C_{CO_2}^* = R_{CO_2}^A C_{CO_2}^* \quad (13)$$

$$\text{pour l'expérience B : } C_{O_2}^{fB} = \frac{N_{air}}{N_{air} + N_{CO_2}} C_{O_2}^* \Big|_{air} = R_{O_2}^B C_{O_2}^* \Big|_{air} \quad (14)$$

$$C_{CO_2}^{fB} = \frac{N_{CO_2}}{N_{air} + N_{CO_2}} C_{CO_2}^* = R_{CO_2}^B C_{CO_2}^* \quad (15)$$

Avec $R_{O_2}^A = 1 - R_{CO_2}^A$ et $R_{O_2}^B = 1 - R_{CO_2}^B$, une droite est obtenue avec une pente :

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{C_{O_2}^{fA} - C_{O_2}^{fB}}{C_{CO_2}^{fA} - C_{CO_2}^{fB}} = \frac{R_{O_2}^A - R_{O_2}^B}{R_{CO_2}^A - R_{CO_2}^B} \frac{C_{O_2}^* \Big|_{air}}{C_{CO_2}^*} = - \frac{C_{O_2}^* \Big|_{air}}{C_{CO_2}^*} \quad (16)$$

La droite est tracée sur la figure 3.5 où apparaissent les valeurs expérimentales. Cette droite, pour une concentration nulle en CO₂, donne la valeur de la saturation par rapport à l'air.

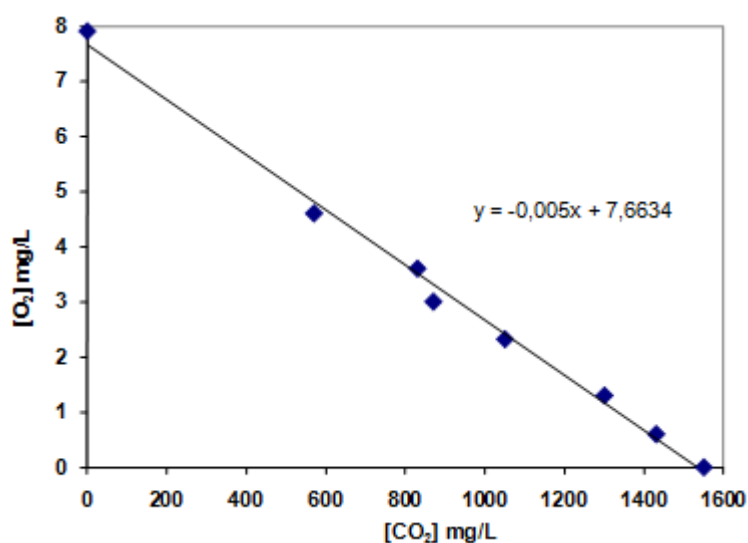


Figure 3.5. Concentrations à saturation pour l’oxygène de l’air et le dioxyde de carbone présents simultanément dans la solution modèle à T= 20°C – points expérimentaux et théoriques.

La bonne concordance des résultats valide l’analyse proposée. Ainsi, avons-nous mis en évidence théoriquement et expérimentalement la relation liant la concentration maximale en oxygène dissous dans un liquide en contact avec de l’air, lorsque ce liquide contient du CO₂ dissous.

3.3.4. CONCLUSIONS

Les résultats et l’analyse théorique présentés ici permettent de proposer à la fois une explication et une quantification à l’effet « protecteur » du CO₂ dissous par rapport à l’oxygène lors d’une vinification. La concentration maximale d’oxygène pendant les différentes étapes de la vinification peut ainsi être estimée. En fonction de l’étape d’élaboration du vin, différentes quantités de dioxyde de carbone dissous se retrouvent dans le vin. Par exemple, dans le moût qui n’est pas encore parti en fermentation, il n’y a pas de dioxyde de carbone et dans ce cas, lors des mauvaises manipulations, les risques d’apporter facilement des quantités importantes d’oxygène sont élevés et il est possible d’atteindre la saturation en oxygène (7,9 mg.L⁻¹), ce qui peut être préjudiciable à la qualité du vin. Lors de

la fermentation alcoolique, quand il y a un fort dégagement de dioxyde de carbone dans les vins, sa concentration dans le vin atteint alors la saturation ($\sim 1500 \text{ mg.L}^{-1}$) et les valeurs de concentration d'oxygène dissous possibles lors des opérations de remontages sont alors très faibles ($< 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$). En fin de fermentation et lors de l'élevage du vin, la diminution de la concentration en dioxyde de carbone permet à nouveau des concentrations d'oxygène plus élevées.

CHAPITRE 4

DETERMINATION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE COTE LIQUIDE

RESUME.....	115
4.1. INTRODUCTION	116
4.2. MATERIELS ET METHODES.....	117
4.2.1. Media poreux.....	117
4.2.1.1. Caractéristiques techniques	117
4.2.1.2. Distribution des dimensions de pores, la porométrie gaz-liquide.....	118
4.2.2. Solutions employées.....	120
4.2.3. Analyses réalisées.....	120
4.2.3.1. Mesure de la tension superficielle	120
4.2.3.2. Titre alcoométrique volumique et analyse des composés phénoliques	121
4.2.4. Détermination de l'aire interfaciale des bulles a	121
4.2.4.1. Détermination de la taille des bulles par diffraction laser	122
4.2.4.2. Positionnement du diffuseur	123
4.2.4.3. Dispositif expérimental.....	124
4.2.4.4. Calcul de l'aire interfaciale des bulles a	125
4.2.5. Détermination du coefficient volumique de transfert - $k_L a$	126
4.2.5.1. Dispositif expérimental.....	126
4.2.5.2. Principe de la mesure.....	127
4.2.6. Détermination du coefficient de transfert de matière - k_L	128
4.3. RESULTATS ET DISCUSSION	128
4.3.1. Dimensions des bulles.....	128
4.3.1.1. Dimensions des bulles en fonction des diffuseurs de gaz employés	128
4.3.1.2. Dimensions des bulles en fonction de la solution.....	131
4.3.2. Aire interfaciale volumique développée - a	136
4.3.3. Coefficient volumique de transfert - $k_L a$	138
4.3.4. Coefficient de transfert de matière - k_L	141
4.4. SYNTHESE DES RESULTATS	145
4.5. CONCLUSIONS.....	147

RÉSUMÉ

Pour mieux maîtriser l'apport d'oxygène à un moût ou un vin, il est nécessaire de connaître les paramètres ayant un rôle lors du transfert du gaz au produit. L'objectif de l'étude est d'évaluer le transfert gaz-liquide en fonction des différents paramètres : solution à oxygéner, débit d'oxygène injecté et media poreux. La taille des bulles a un rôle important lors du transfert d'oxygène ; elle est déterminée par diffraction laser (SpraytecTM, Malvern). Des solutions synthétiques et différents vins sont étudiés pour rechercher l'incidence des paramètres physico-chimiques (acide tartrique, éthanol, types de vin : blanc, rosé, rouge). Pour chaque modalité, quatre débits d'oxygène sont utilisés. Quel que soit le media poreux utilisé, les coefficients volumiques de transfert sont les mêmes. La concentration en éthanol, dans la solution hydro-alcoolique, affecte le transfert d'oxygène suivant le débit de gaz par la modification de l'aire interfaciale gaz-liquide. Sur les vins, la même tendance est observée. La taille de bulles est très affectée dès une très faible concentration en éthanol ; celle-ci diminue considérablement par rapport à une solution aqueuse. Le type de vin affecte aussi la dimension des bulles mais de façon moins importante que l'éthanol. C'est dans le vin rouge que les bulles sont les plus petites pour un même débit de gaz. Il semblerait que la nature des composés polyphénoliques du vin joue sur la dimension des bulles et donc sur le transfert d'oxygène. Le coefficient de transfert de matière k_L des vins et des solutions hydro-alcooliques augmente avec un débit de gaz plus important. Pour un même titre alcoométrique volumique, le vin blanc présente des coefficients de transfert de matière plus importants que le vin rouge. Ceci signifie que pour une même interface avec de l'air, l'oxygène sera transféré plus rapidement au vin blanc qu'au vin rouge ; d'où une aptitude connue plus importante du vin blanc à capter l'oxygène et donc à s'oxyder. La nature tensio-active des composés du vin semble un élément important sur le transfert d'oxygène dans les vins. Le coefficient volumique de transfert est similaire pour les trois vins utilisés ; l'augmentation de l'aire interfaciale gaz-liquide dans le vin rouge compense la diminution du coefficient de transfert de matière dans les conditions expérimentales testées. Les méthodes utilisées permettraient de quantifier et comparer l'aptitude à l'oxydabilité des vins.

4.1. INTRODUCTION

La technique de micro-oxygénation est de plus en plus utilisée dans le domaine de l'œnologie. Cependant, si les quantités introduites dans le vin sont bien connues, il n'en est pas de même pour les quantités d'oxygène réellement transmises au vin. Plusieurs travaux de recherche du laboratoire ont effectivement pu mettre en évidence que des bulles contenant encore de l'oxygène peuvent s'échapper à la surface des cuves de vin (Devatine et al., 2007 ; Devatine et Mietton-Peuchot, 2009). L'objectif de la recherche s'est porté sur les facteurs pouvant influencer l'efficacité du transfert d'oxygène au cours de ce procédé : composition de la solution et débits de gaz (air).

Le coefficient volumique de transfert $k_L a$ est généralement utilisé pour considérer de façon globale les performances du transfert de matière dans les contacteurs à bulles. Mais, la détermination de ce paramètre reste insuffisante pour comprendre les mécanismes du transfert gaz-liquide (Akosman et al., 2004). Il devient alors essentiel de dissocier l'aire interfaciale volumique des bulles a et le coefficient de transfert de masse côté liquide k_L . Plusieurs travaux de recherche montrent, par exemple, l'influence de différents distributeurs de gaz (rigides et flexibles) sur le k_L en traitement des eaux. Les dimensions de bulles formées à partir de ces distributeurs et l'incidence de différentes paramètres sur la valeur du coefficient de transfert de matière côté liquide a été étudiée (Hebrard G., 1995 ; Rice et al., 1981 ; Painmanakul et al., 2004).

Le transfert gaz-liquide est généralement considéré comme dépendant de la dimension des bulles et de l'hydrodynamique du système utilisé. Mais, de nombreux autres paramètres peuvent intervenir d'une part sur la taille des bulles et d'autre part sur le coefficient de transfert de matière coté liquide (k_L). Le transfert de matière et la distribution des concentrations sur la surface d'une bulle sont contrôlés par l'écoulement du fluide autour de la bulle et par une des trois étapes limitantes : cinétique d'adsorption-désorption, transfert de masse dans la phase continue et diffusion à l'interface. Une diminution de la tension de surface provoque une réduction de la taille des bulles et de la vitesse ascensionnelle des bulles. La salinité est connue pour altérer les propriétés d'une solution. Elle décroît la tension de surface de la solution et peut ainsi affecter de façon importante la distribution de dimensions des bulles, ceci modifiant le transfert de matière. Ruen-ngam et al. (2008) ont montré que le $k_L a$ est modifié par la présence

de sels seulement à des débits d'aération importants. Le coefficient volumique de transfert $k_L a$ est plus élevé dans l'eau pure que dans l'eau salée. En fait, la surface spécifique des bulles est plus grande dans l'eau salée mais le coefficient de transfert de matière côté liquide (k_L) est plus fort dans l'eau pure. L'adsorption d'une couche de tensio-actifs sur une bulle en mouvement, appelée couche d'adsorption dynamique, diffère de celle de l'adsorption à une interface stationnaire gaz-liquide à l'équilibre autant pour la dépendance angulaire que pour la quantité moyenne sur la surface de la bulle (Zhang et al., 2001). Le transfert de masse gaz-liquide entre une bulle et le liquide environnant dépend de la mobilité de la surface dynamique, qui est affectée par une contamination par les tensio-actifs. Les coefficients de transfert de matière, k_L , sont plus importants pour une couche totalement mobile, c'est-à-dire non contaminée (Alves et al., 2005).

La détermination directe de k_L n'est pas aisée, mais il est possible d'y avoir accès en mesurant expérimentalement les valeurs du coefficient volumique de transfert $k_L a$ ainsi que celles de l'aire interfaciale volumique a .

Néanmoins, dans le cas de l'emploi de la technique de micro-oxygénation sur du vin, le coefficient de transfert de matière côté liquide k_L n'a pas encore fait l'objet d'études.

L'objectif de ce chapitre est d'approfondir l'analyse du transfert gaz-liquide qui s'opère lors du procédé de micro-oxygénation des vins en accédant à la valeur du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L pour des tailles de bulles très petites (diamètre inférieur à 1 mm).

4.2. MATERIELS ET METHODES

4.2.1. Media poreux

4.2.1.1. Caractéristiques techniques

Pour générer des bulles dans la solution, trois medias poreux (société PARSEC) couramment utilisés dans le cas de la micro-oxygénation de moûts ou de vins sont employés (figure 4.1). Deux medias poreux ont des formes cylindriques et le troisième se présente sous forme plane. Les deux distributeurs (un plan et un cylindrique) correspondent à des membranes en céramique : disque céramique barrique (diffuseur 1) et tube céramique (diffuseur 2), et le

troisième est une membrane en inox de forme cylindrique : tube inox (diffuseur 3). Les caractéristiques techniques de ces diffuseurs sont listées dans le tableau 4.1.

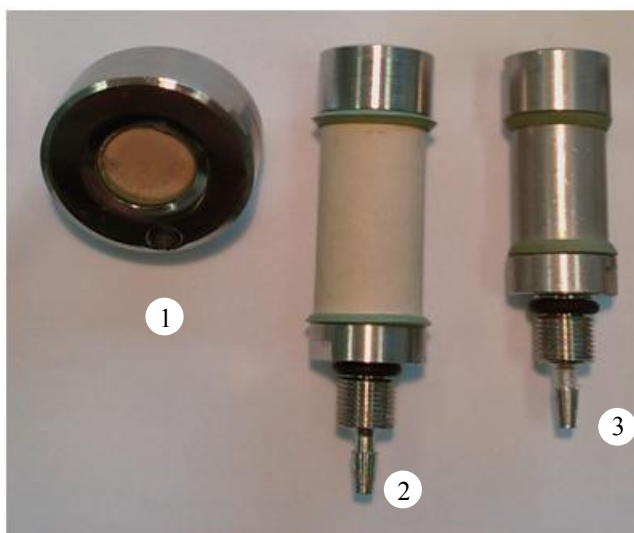


Figure 4.1. Micro-oxygénateurs utilisés :
1 - disque céramique barrique, 2 - tube céramique, 3 - tube inox

Tableau 4.1. Caractéristiques techniques des medias poreux

Medias poreux	Forme	Membrane	Conçu pour la micro-oxygénation de :	Hauteur, mm		Diamètre, mm	
				Corps du diffuseur	Membrane	Corps du diffuseur	Membrane
Disque céramique barrique	Plan	Céramique protégée par corps inox	barriques	16	-	40	17
Tube céramique	Cylindrique	Céramique protégée par corps inox	cuves de 50 à 300 hL	63	38	22	20
Tube inox	Cylindrique	Inox protégée par corps inox	cuves de 300 à 500 hL	49	24	20	17

4.2.1.2. Distribution des dimensions de pores, la porométrie gaz-liquide

Tous les media poreux ont été caractérisés par rapport à la distribution des dimensions de pores par la porométrie gaz-liquide (Mietton-Peuchot et al., 1997). Cette technique permet de calculer

le diamètre de pores le plus grand (également appelé point de bulle), la distribution de la taille des pores et la perméabilité au gaz. Le poromètre gaz-liquide Coulter, fourni par la société Coulter Electronic Ltd., permet de déterminer la distribution de la dimension des pores via la méthode de déplacement d'un liquide mouillant par un gaz (figure 4.2).

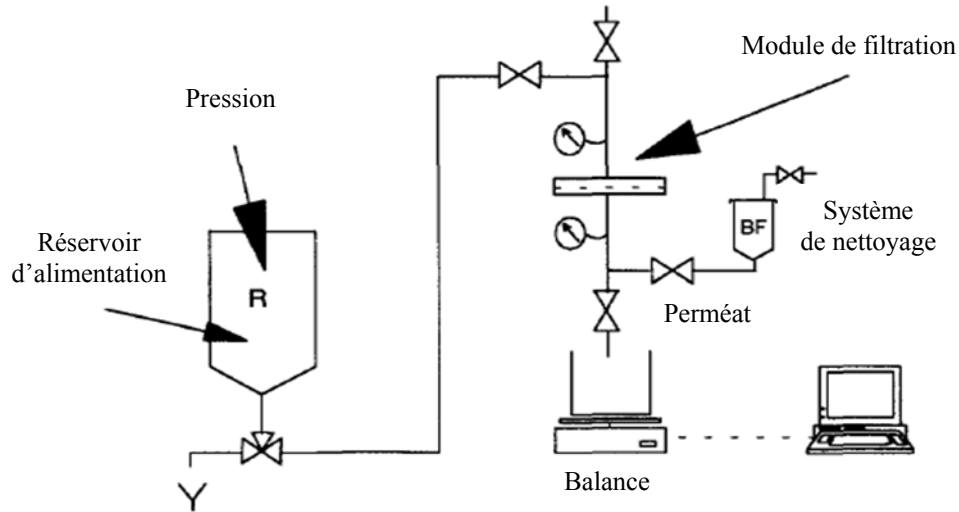


Figure 4.2. Schéma de la mesure, poromètre gaz – liquide Coulter Electronic Ltd (Mietton-Peuchot et al., 1997)

La membrane est tout d'abord plongée dans un liquide dit mouillant qui remplit spontanément tous les pores. Un gaz sec (air) à pression croissante est appliqué sur la partie supérieure de l'échantillon. A partir d'une certaine pression (point de bulle), l'air sec déplace le liquide dans les pores les plus gros. Le débit d'air va devenir de plus en plus important avec l'augmentation de la pression jusqu'à se stabiliser lorsque tous les pores de la membrane sont ouverts par l'air. La pression et le débit de gaz sont mesurés. La loi de la pression capillaire permet de calculer la dimension des pores pour chaque pression :

$$\Delta P = \frac{4\sigma \cos\theta}{D} \quad (1)$$

- Où
- ΔP pression capillaire (Pa)
 - σ tension superficielle (mNm^{-1})
 - θ angle de contact égal à 0 lorsque le pore est débouché par le gaz
 - D diamètre des pores (m)

4.2.2. Solutions employées

Afin de se rapprocher des conditions de la micro-oxygénation sur le vin, l'étude sur le transfert d'oxygène s'est effectuée sur différentes solutions synthétiques et plusieurs vins afin d'estimer l'incidence des composés spécifiques présents dans le vin sur les dimensions de bulles et ainsi sur le coefficient de transfert de masse. Les paramètres étudiés sont : la présence d'acide tartrique, d'éthanol et des composés phénoliques. Dans un premier temps, les mesures sont réalisées dans l'eau et les solutions synthétiques et dans un deuxième temps sur les vins. Le transfert d'oxygène est étudié dans les solutions suivantes : eau, eau + 5 g.L⁻¹ d'acide tartrique, solution hydro-alcoolique (SH : eau + éthanol) à 4% volumique d'éthanol, solution hydro-alcoolique à 8 %vol, solution hydro-alcoolique à 12%vol, solution hydro-alcoolique à 12 %vol + 5 g.L⁻¹ d'acide tartrique et sur 3 types de vins différents (blanc, rosé, rouge).

4.2.3. Analyses réalisées

4.2.3.1. Mesure de la tension superficielle

La tension superficielle ou l'énergie de surface entre deux milieux, dans ce cas gaz-liquide, est caractérisée sur toutes les solutions employées dans cette étude. La mesure de la tension superficielle est réalisée par la méthode de la goutte pendante, en utilisant l'appareil Digidrop DX de la société GBX. Il s'agit d'un instrument de mesure d'angle de contact, de mouillabilité, d'énergie de surface et de tension superficielle par goutte sessile (figure 4.3).

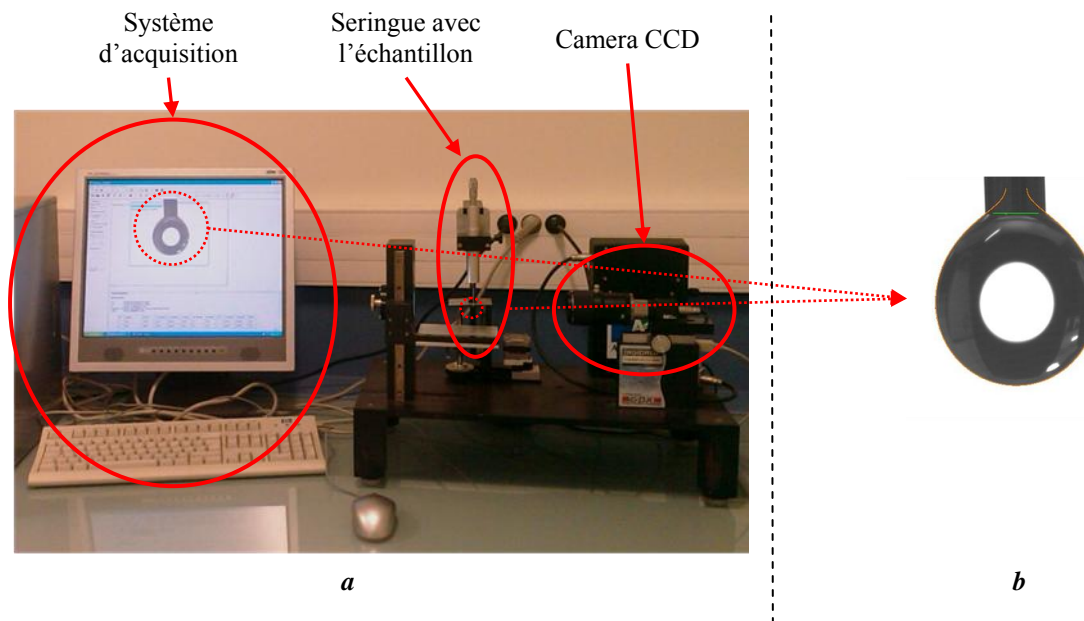


Figure 4.3. Appareil Digidrop DX de GBX (a) et la goutte pendante (b)

Le principe de la mesure de cet appareil pour la tension superficielle est le suivant : la seringue remplie avec la solution à étudier est placée sur le support à la verticale. Une goutte de liquide, avec un volume donné, est créée – goutte pendante. A l'aide d'un système optique - camera CCD et d'un système d'acquisition, le profil de la goutte pendante est étudié : le volume, l'angle et le diamètre de l'embase. A partir de ces données, la tension superficielle est calculée.

4.2.3.2. Titre alcoométrique volumique et analyse des composés phénoliques

Des analyses sur les composés phénoliques et le titre alcoométrique volumique ont été réalisés selon les méthodes officielles de l'OIV. Des analyses spécifiques concernant les composés phénoliques du vin (intensité colorante - IC^I , indice des polyphénols totaux – IPT) sont effectuées (chapitre 2 - § 2.3.2 & 2.3.3) (OIV, 2009 ; Ribéreau-Gayon et al., 2004).

4.2.4. Détermination de l'aire interfaciale des bulles a

La détermination de l'aire interfaciale volumique des bulles a passe par la mesure des diamètres des bulles générées par le media poreux. La diffraction laser permet d'obtenir les valeurs de la taille des bulles.

4.2.4.1. Détermination de la taille des bulles par diffraction laser

La mesure des diamètres des bulles générées par le media poreux est nécessaire à la détermination de l'aire interfaciale volumique des bulles a . Pour déterminer les tailles de bulles, l'équipement Spraytec™ (Malvern Instruments Ltd) est employé (figure 4.4a). Le principe de mesure est basé sur la diffraction laser permettant de mesurer in-situ, en temps réel, la distribution de taille de bulles dans la solution. La lumière du laser He-Ne envoyée par l'appareil est diffractée par les bulles qui passent au travers du champ d'éclairage (figure 4.4b). L'angle avec lequel une bulle diffracte la lumière du laser renseigne sur sa taille : en effet, l'angle de diffraction est inversement proportionnel au diamètre de la bulle. La lumière diffusée est focalisée par une lentille Fourier sur un ensemble de détecteurs, placés au point focal de la lentille. Ces détecteurs vont convertir les rayons entrant dans un diagramme de diffraction en champ lointain. La gamme de mesure fournie par cet appareil est comprise entre 0,1 et 900 microns.

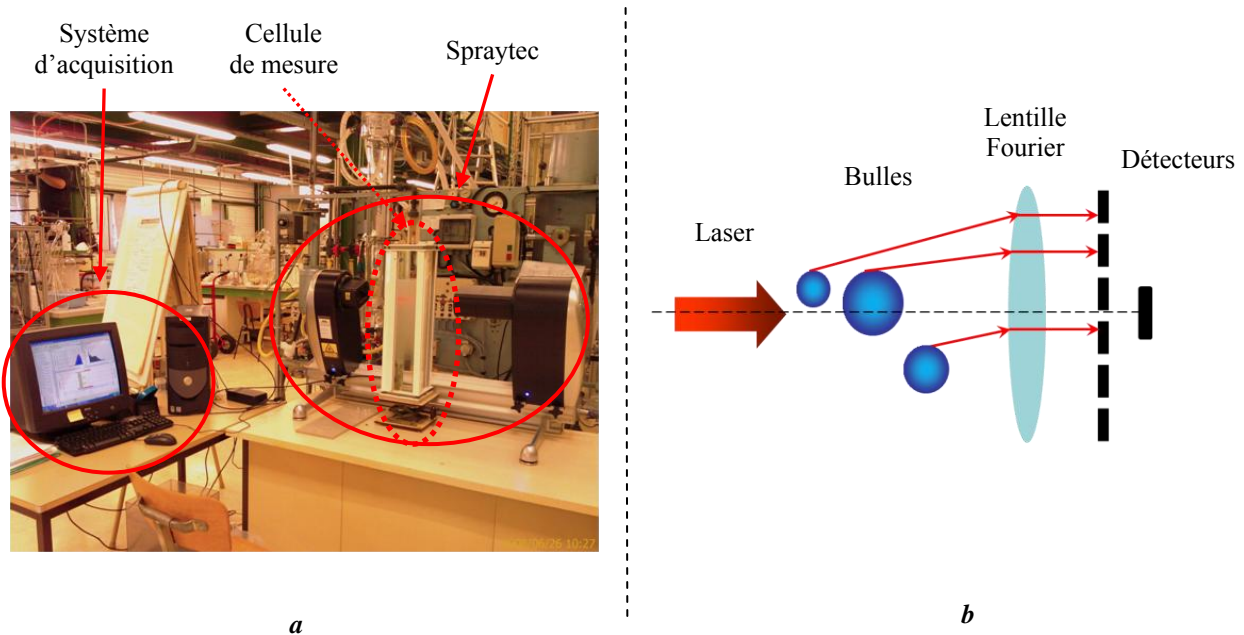


Figure 4.4. Mesure de la dimension des bulles : équipement Spraytec™ de Malvern Instruments Ltd (a) et principe de fonctionnement (b)

Les mesures de la dimension des bulles, pour une condition opératoire, sont réalisées sur dix minutes, chaque dix secondes. Les moyennes des différentes classes de particules sont

déterminées à chaque acquisition afin de produire une distribution de dimension de bulles moyenne. A titre d'exemple, le tableau 4.2 présente quelques résultats de mesures de la dimension moyenne des bulles (médiane de la distribution : D50%) et les écarts types. Pour des questions de lisibilité, les écarts types ne seront pas présentés par la suite dans les résultats de mesures de distribution de dimension de bulles.

Tableau 4.2. Exemple de mesures de la dimension des bulles et écarts types associés (*disque céramique*)

Solutions employées	Débits de gaz, mL.s ⁻¹	D50%, μm	Ecart types, μm
Eau	0,40	481,40	±12,28
	0,80	531,10	±13,21
	1,70	578,00	±4,56
	3,30	554,10	±1,76
Solution hydroalcoolique 12%vol+5 g.L ⁻¹ d'acide Tartrique	0,40	43,04	±2,32
	0,80	78,26	±6,20
	1,70	350,90	±40,63
	3,30	482,80	±17,08

4.2.4.2. Positionnement du diffuseur

La très faible dimension des bulles obtenue en milieu hydro-alcoolique provoque un nuage de bulles très dense dans la colonne (figure 4.5a) lorsque le media poreux est situé au bas de cette colonne. Le faisceau laser ne pouvant pas traverser ce nuage de bulles, le media poreux a été positionné plus haut dans la cellule de mesure (figure 4.5b). La formation du nuage de bulles a ainsi été empêchée et les mesures de dimensions des bulles dans les différentes solutions ont été réalisables.

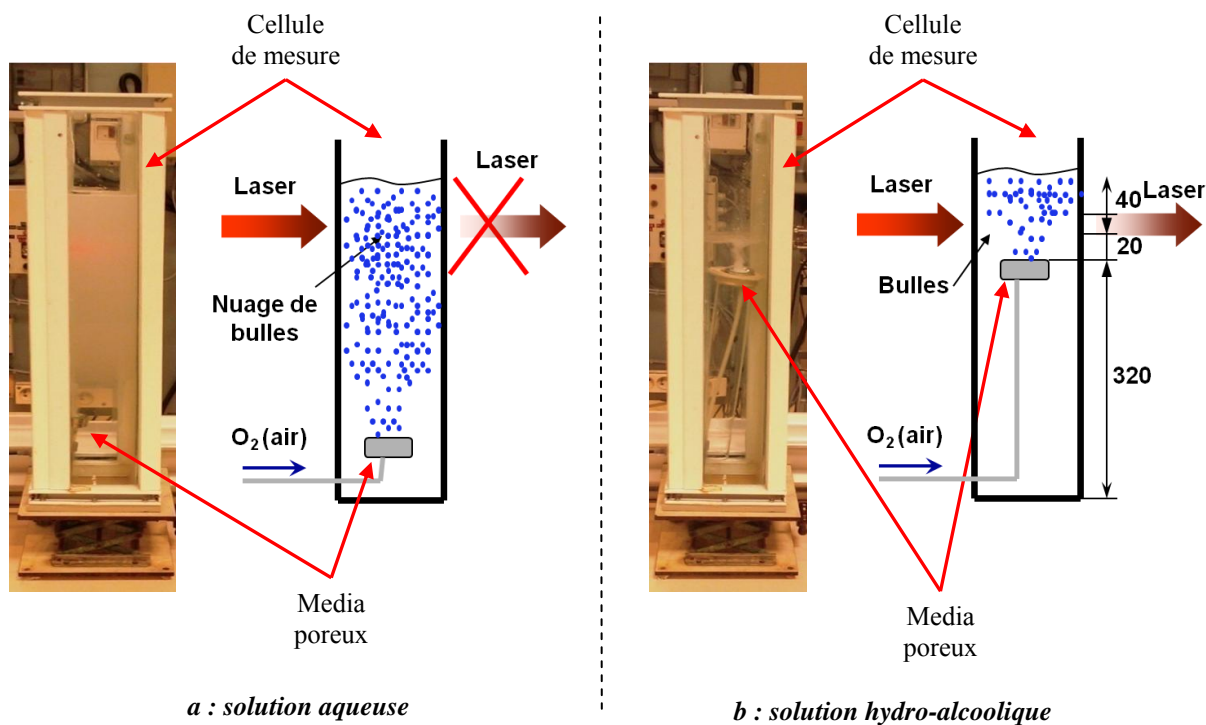


Figure 4.5. Positionnement du media poreux

4.2.4.3. Dispositif expérimental

Le schéma de l'installation expérimentale est représenté sur la figure 4.6. La solution, d'un volume de 4 L, est placée dans la cellule de mesure qui est constituée d'une colonne en verre (4) de forme carrée de hauteur 40 cm et de largeur 11,5 cm. L'alimentation en gaz (air comprimé) au media poreux (3) est effectuée par le bas de la cellule de mesure. Le débit de gaz injecté au travers du diffuseur de micro-oxygénation est réglé à l'aide du débitmètre Sho-Rate 1353 (Brooks) (2), préalablement étalonné à partir d'un débitmètre à bulle de savon. La cellule de mesure est placée entre l'émetteur de lumière (5) et le récepteur laser (6). Un système d'acquisition (8) traite les données et permet la visualisation en temps réel de la distribution de dimensions des bulles.

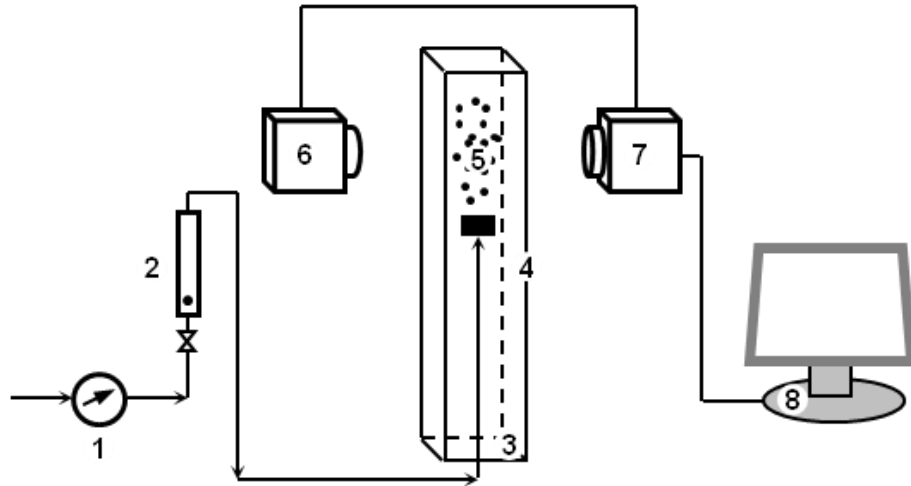


Figure 4.6. Schéma de l'installation pour l'étude de la dimension des bulles

- | | |
|----------------------|--------------------------|
| 1. Manomètre | 5. Zone de mesure |
| 2. Débitmètre | 6. Laser He-Ne |
| 3. Media poreux | 7. Récepteur |
| 4. Cellule de mesure | 8. Système d'acquisition |

4.2.4.4. Calcul de l'aire interfaciale des bulles a

Les distributions de dimensions des bulles obtenues par le Spraytec indiquent les pourcentages volumiques des bulles (*% vol*) en fonction de la famille de taille de bulles.

Pour chaque famille de taille de bulles notée i , il est possible de définir une aire interfaciale volumique a_i qui représente la surface d'échange des bulles de la famille i dans la colonne par unité de volume total de liquide ($V_{liquide}$). Son expression est la suivante :

$$a_i = N_{i_{bulles}} \frac{S_{i_{bulle}}}{V_{liquide}} \quad (2)$$

Les bulles générées dans la famille i ont un diamètre compris entre d_i et d_{i+1} et sont considérées sphériques ($d_B < 1\text{mm}$). Chaque bulle développe alors une surface d'échange $S_{i_{bulle}}$ qui peut être approximée par la relation suivante :

$$S_{i_{bulle}} = \pi d_{i_{moyen}}^2 \quad (3)$$

avec
$$d_{i \text{ moyen}} = \frac{d_i + d_{i+1}}{2}$$

Le nombre de bulles ($N_{i \text{ bulles}}$) dans la famille i dépend, entre autres, du volume total des bulles dans la colonne ($V_{T \text{ bulles}}$) et peut être calculé de la manière suivante :

$$N_{i \text{ bulles}} = V_{T \text{ bulles}} \frac{\%vol/100}{V_{bulle}} = \frac{6 V_{T \text{ bulles}} \%vol}{100 \pi d_{i \text{ moyen}}^3} \quad (4)$$

avec V_{bulle} volume d'une bulle de diamètre $d_{i \text{ moyen}}$

Le volume total des bulles dans la colonne est mesuré expérimentalement à partir de la montée de liquide dans la colonne au cours des expériences de transfert d'oxygène servant à la détermination du $k_L a$. A partir de cette hauteur de liquide ($h_{liquide}$), correspondant à la différence de niveau de liquide obtenue avec ou sans débit de gaz, et du diamètre de la colonne ($d_{colonne}$), le volume total de gaz dans la colonne s'écrit :

$$V_{T \text{ bulles}} = \frac{\pi d_{colonne}^2 h_{liquide}}{4} \quad (5)$$

L'aire interfaciale globale (a) développée dans la colonne correspond donc à la somme des aires interfaciales générées dans chaque famille de bulles. Son expression est la suivante :

$$a = \sum_i a_i \quad (6)$$

4.2.5. Détermination du coefficient volumique de transfert $k_L a$

4.2.5.1. Dispositif expérimental

L'étude expérimentale du coefficient volumique de transfert ($k_L a$) est réalisée dans une colonne à bulles en verre (4) (figure 4.7), d'une hauteur de 3 m et d'un diamètre de 0,1 m. Le volume des solutions introduites dans la colonne est de 20 L. L'injection d'air comprimé se fait en bas de colonne par l'intermédiaire du media poreux (3). Le débit de gaz est fixé à l'aide d'un débitmètre Sho-Rate 1353 (Brooks) (2), préalablement étalonné à partir d'un débitmètre à bulle de savon.

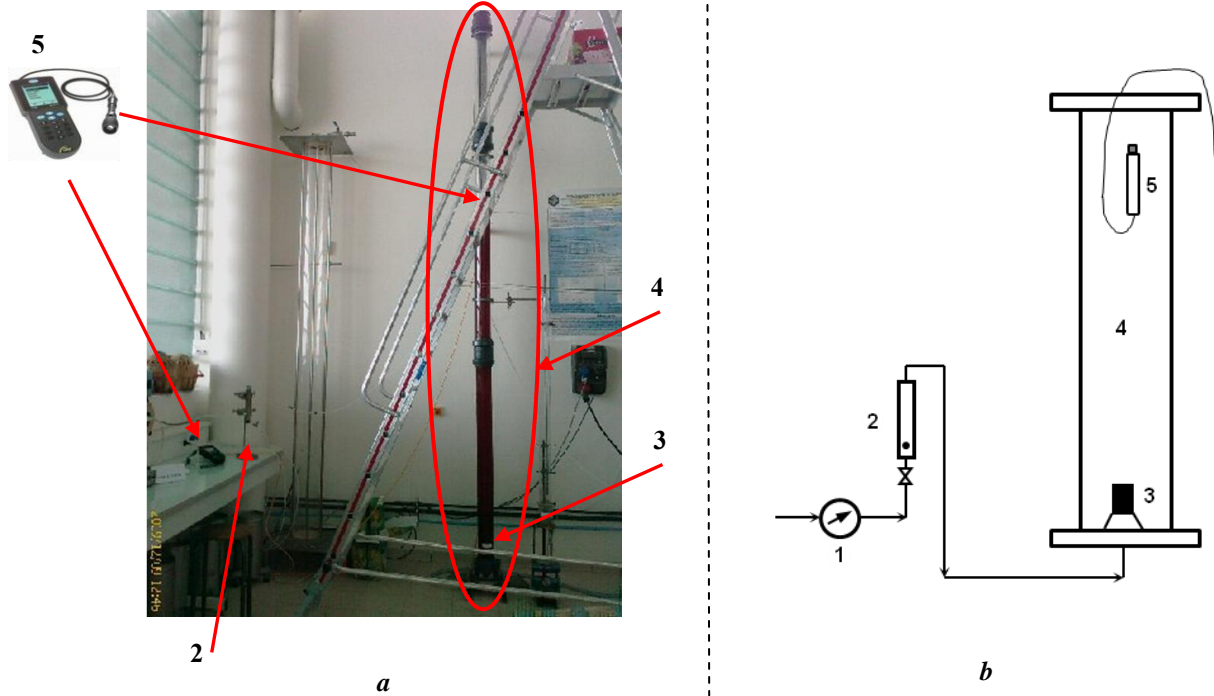


Figure 4.7. Photographie (a) et schéma (b) de l'installation pour l'étude de $k_L.a$
 1-Manomètre 2-Débitmètre 3-Media poreux 4-Colonne à bulles 5-Sonde à O_2

Lors des expérimentations de transfert d'oxygène, la mesure d'oxygène dissous est déterminée à l'aide d'une sonde optique LDO HQ 30d (HACH Lange - plage de mesure comprise entre 0 et 20 mg.L^{-1}) (5), adaptée à des expériences de saturation à l'air puisque la concentration en oxygène dissous à saturation, notée $C_{O_2}^*$, dans la solution se situe autour de $8,5 \text{ mg.L}^{-1}$. La sonde est immergée dans la solution à étudier, à une hauteur de 2 mètres au dessus du diffuseur. Il est nécessaire d'inverser la position de la sonde (capteur vers le haut) afin d'éviter l'accumulation de bulles sur le capteur entraînant alors une mauvaise détermination de l'oxygène dissous en solution.

4.2.5.2. Principe de la mesure

Le coefficient volumique de transfert $k_L.a$ est déterminé selon la méthode dynamique conventionnelle (Roustan, 2003). En phase initiale, une injection d'azote, au débit souhaité pour l'étude, permet d'obtenir une concentration d'oxygène dissous dans la solution égale à 0 mg.L^{-1} . Dans le cas d'une étude sur le transfert d'oxygène dans les vins, il est nécessaire de prolonger

l'injection d'azote jusqu'à la désorption totale du dioxyde de carbone ($C_{CO_2} = 0 \text{ mg.L}^{-1}$) : en effet, les travaux antérieurs ont pu mettre en évidence que la présence de CO_2 dissous en solution défavorisait nettement le transfert d'oxygène en solution (Devatine et al., 2007). La mesure de CO_2 dissous est basée sur le procédé d'expansion volumique à l'aide de l'appareillage CarboQC (Anton Paar). Suite à ces désorptions, l'azote est remplacé par l'air, le débit de gaz restant inchangé. Les valeurs de la concentration en oxygène dissous sont enregistrées au cours du temps et permettent de tracer la courbe de saturation en fonction du temps. Le coefficient volumique de transfert $k_L \cdot a$ (s^{-1}) est déterminé à partir de la pente de la droite suivante :

$$k_L \cdot a \cdot t = \ln \left[\frac{(C_{O_2}^* - C_{O_2,i})}{(C_{O_2}^* - C_{O_2,t})} \right] \quad (7)$$

4.2.6. Détermination du coefficient de transfert de matière k_L

A partir des mesures expérimentales du coefficient volumique de transfert $k_L \cdot a$ et de l'aire interfaciale associée a , effectuées à quatre débits de gaz (air) : 0,40 ; 0,80 ; 1,70 et 3,30 mL.s^{-1} , les valeurs du coefficient de transfert côté liquide noté k_L sont accessibles par l'équation suivante :

$$k_L = \frac{k_L \cdot a}{a} \quad (8)$$

4.3. RESULTATS ET DISCUSSION

4.3.1. Dimensions des bulles

4.3.1.1. Dimensions des bulles en fonction des diffuseurs de gaz

Pour avoir la possibilité d'identifier toutes les tailles de bulles formées à partir des différents diffuseurs, trois étapes de mesure ont été nécessaires.

Ces étapes sont les suivantes en fonction du moment de la réalisation de la mesure :

I Etape : mesure effectuée de suite à l'envoi du gaz dans le liquide ; sur les premières bulles qui apparaissent dans la solution à étudier.

II Etape : pendant le fonctionnement en continu du diffuseur ; les bulles de gaz sont envoyées en permanence à un flux constant.

III Etape : à l'arrêt de l'envoi de gaz ; sur les dernières bulles qui restent dans la solution.

Dans le tableau 4.3 sont présentées les diamètres des bulles obtenues dans l'eau, en fonction du type de diffuseur employé et du débit d'air injecté : 0,40 ; 0,80 ; 1,70 et 3,30 mL.s⁻¹. Seul le diamètre correspondant à la fréquence maximale des bulles (mode de la distribution) est indiqué pour chaque media poreux.

Tableau 4.3. Diamètre des bulles dans l'eau

Débits, mL.s ⁻¹	Media poreux	Diamètres des bulles en µm		
		I Etape	II Etape	III Etape
		mode	mode	mode
0,40	Disque céramique barrique	500	490	400
	Tube Céramique	400	400	400
	Tube Inox	500	500	500
0,80	Disque céramique barrique	500	550	500
	Tube Céramique	300	500	150
	Tube Inox	500	500	500
1,70	Disque céramique barrique	500	580	400
	Tube Céramique	400	500	150
	Tube Inox	500	500	500
3,30	Disque céramique barrique	500	580	500
	Tube Céramique	400	500	2 pics : 80 et 500
	Tube Inox	500	500	500

Dans l'eau, les mêmes tailles de bulles se retrouvent aux trois étapes de fonctionnement des diffuseurs : elles se situent entre 400 et 600 µm. Une exception est faite pour le tube céramique : à l'arrêt de l'injection de gaz, des diamètres plus petits sont observés par rapport aux deux autres diffuseurs. Ainsi, aux débits de 0,80 et 1,70 mL.s⁻¹, pour le tube céramique, les bulles prépondérantes ont un diamètre de 150 µm. Au débit de 3,30 mL.s⁻¹, les bulles ont des dimensions de 80 et 500 µm alors qu'elles sont de 400-500 µm pour les deux autres diffuseurs.

Dans le tableau 4.4 sont présentés les diamètres des bulles obtenues dans une solution modèle de vin (éthanol 12 %vol et 5 g.L⁻¹ d'acide tartrique), en fonction du type de diffuseur.

Tableau 4.4. Diamètre des bulles dans SH12%vol + acide tartrique 5 g.L⁻¹

Débits, mL.s ⁻¹	Media poreux	Dimensions des bulles en μm		
		I Etape	II Etape	III Etape
0,40	Disque céramique barrique	500	50	50
	Tube Céramique	2 pics : 60 et <500	Non mesurable	40
	Tube Inox	2 pics : 100 et <400	2 pics : 100 et =400	100 et >500
0,80	Disque céramique barrique	600	100	50
	Tube Céramique	300	Non mesurable	30
	Tube Inox	500	2 pics : 100 et =500	2 pics : 80 et >500
1,70	Disque céramique barrique	600	500	70
	Tube Céramique	500	Non mesurable	40
	Tube Inox	2 pics : 100 et >500	2 pics : 100 et 500	80
3,30	Disque céramique barrique	600	600	70
	Tube Céramique	500	Non mesurable	40
	Tube Inox	500	2 pics : 100 et <500	80

Les mesures de taille de bulles n'ont pas été réalisables sur tous les diffuseurs à toutes les étapes. Dans le cas du tube céramique, seules les mesures en début et à l'arrêt de l'oxygénation ont pu être effectuées. Cela s'explique par la présence d'un nuage dense de bulles, en régime permanent, au travers duquel le faisceau laser ne passe plus.

Néanmoins, par rapport aux résultats précédents de taille de bulles dans l'eau, les composés présents dans la solution ont une incidence sur les dimensions de bulles, surtout dans l'étape II et III. Si en étape I, les bulles sont comparables à celles obtenues dans l'eau, dans les étapes suivantes une diminution du diamètre est observée. Pour le disque céramique barrique, en étape II, les bulles ont un diamètre compris entre 50 et 600 μm , avec une augmentation des diamètres de bulles en fonction du débit : à 0,40 mL.s⁻¹ \rightarrow 50 μm ; à 0,80 mL.s⁻¹ \rightarrow 100 μm ; à 1,70 mL.s⁻¹ \rightarrow 500 μm et à 3,30 mL.s⁻¹ \rightarrow 600 μm .

Pour le tube inox, en étape II, deux « familles » distinctes de bulles, 100 μm et 400-500 μm , sont obtenues. Comme dans le cas du diffuseur précédent, il y a une incidence du débit de gaz employé, mais qui est moins nette pour le media poreux inox.

Dans l'étape finale (III), les bulles obtenues en solution hydroalcoolique, pour les trois diffuseurs, ont des dimensions plus petites que dans l'eau ; elles sont comprises entre 30 et 100 μm .

4.3.1.2. Dimensions des bulles en fonction de la solution

Pour une meilleure caractérisation de la dimension des bulles en fonction des composés présents dans le vin, seul le disque céramique barrique a été utilisé. C'est une membrane en céramique fréquemment employée dans le cas de la micro-oxygénation du vin en barrique. Les résultats sont présentés pour un fonctionnement en continu du media poreux.

- Dimensions des bulles dans l'eau

La figure 4.8 montre les distributions des dimensions de bulles obtenues dans l'eau (a) et dans l'eau additionnée de 5 g.L^{-1} d'acide tartrique (b). Ces mesures sont effectuées à quatre débits d'air différents : 0,40 ; 0,80 ; 1,70 et 3,30 mL.s^{-1} . Dans les deux cas, les distributions sont similaires. La gamme des dimensions de bulles se situe entre 200 et 1000 μm . Ainsi aux débits 0,40 et 0,80 mL.s^{-1} , les bulles prépondérantes ont un diamètre voisin de 500 μm et avec l'augmentation du débit (1,70 et 3,30 mL.s^{-1}), une légère augmentation du diamètre des bulles est observée (600 μm). La présence d'acide tartrique dans l'eau n'affecte pas la dimension des bulles.

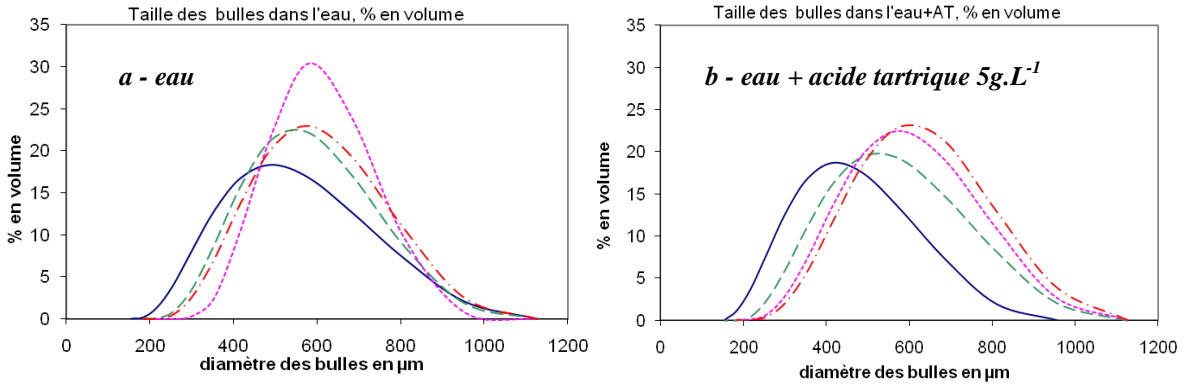


Figure 4.8. Distribution des dimensions de bulles en solution aqueuse (*disque céramique*)

— Q=0,40 mL.s⁻¹ - - - Q=0,80 mL.s⁻¹
 Q=1,70 mL.s⁻¹ - . - . Q=3,30 mL.s⁻¹

- Incidence de l'éthanol sur les dimensions de bulles

Les dimensions de bulles dans des solutions hydro-alcooliques avec différentes concentrations en éthanol : 4, 8 et 12 %vol sont présentées sur la figure 4.9. La présence d'éthanol change fortement les dimensions de bulles par rapport aux dimensions de bulles dans l'eau. Dans les trois solutions hydro-alcooliques, elles diminuent considérablement aux plus faibles débits et augmentent avec des débits plus élevés. En conséquence, aux débits de 0,40 et 0,80 mL.s⁻¹, la dimension des bulles prédominantes se trouve autour de 100 µm. L'augmentation du débit de gaz va entraîner une augmentation de la taille des bulles. Ainsi, des bulles de plusieurs centaines de microns sont produites par le media poreux (distributions de taille des bulles similaires à celles mesurées dans l'eau). La présence d'acide tartrique dans la solution hydro-alcoolique (figure 4.9d), comme dans le cas de l'eau, n'a aucune incidence sur les dimensions de bulles.

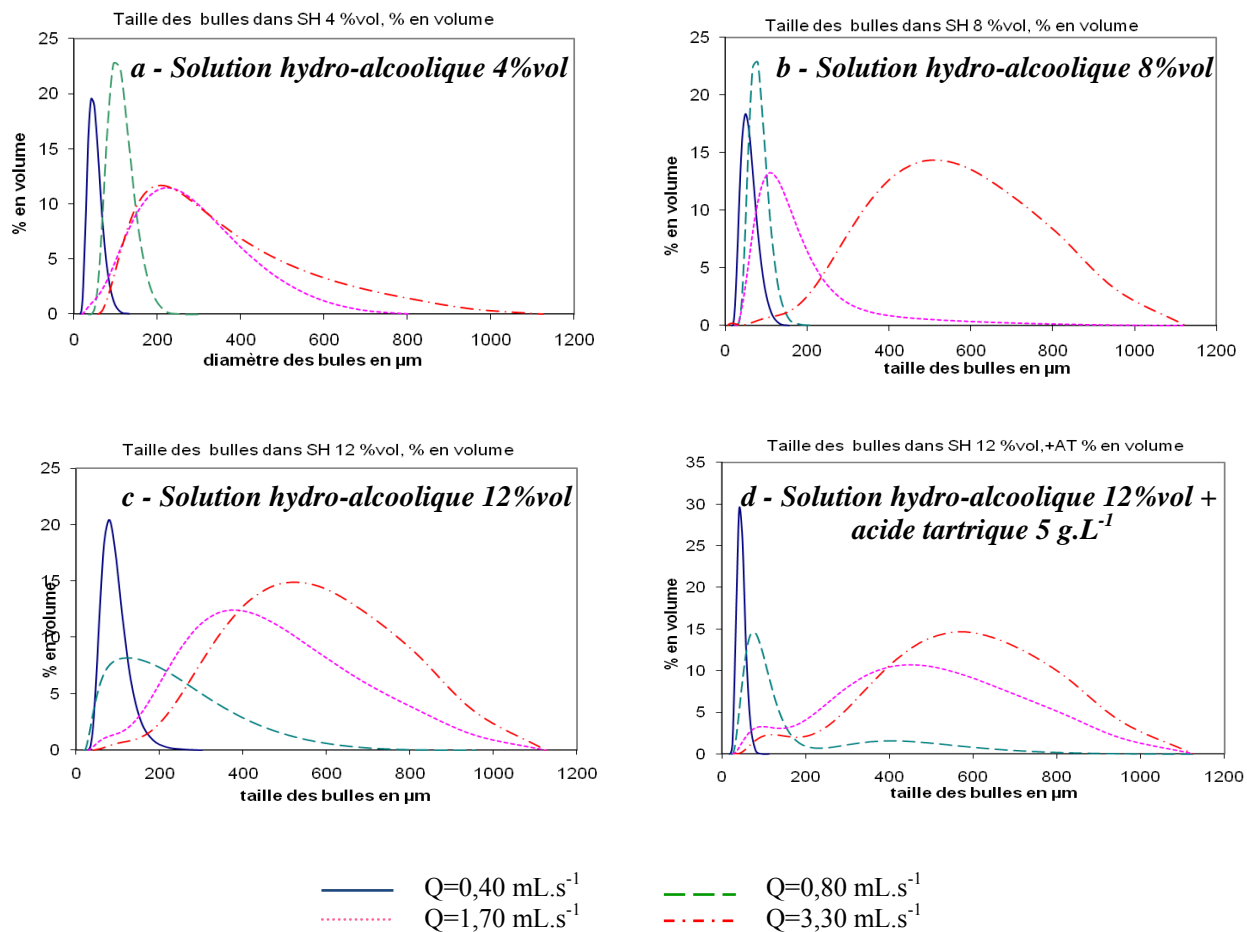


Figure 4.9. Distribution des dimensions de bulles en solution hydro-alcoolique (disque céramique)

- Incidence du vin sur les dimensions des bulles

Les mesures sur trois vins (blanc sec, rosé et rouge) permettent d'évaluer l'incidence des composés phénoliques sur la taille des bulles produites (figure 4.10). Le tableau suivant liste les différentes caractéristiques rendant compte des composés phénoliques présents dans les vins (tableau 4.5).

Tableau 4.5. Caractéristiques des vins

Composés des vins	Vins			
	Blanc	Rosé	Rouge	Rouge dilué (1/4)
Titre Alcoométrique Volumique, %vol	11	9,5	11	11
Intensité colorante-IC ^l	0,07	0,14	0,67	0,17
Indice des polyphénols totaux-IPT	7	16	31	8

En raison de la couleur plus foncée du vin rouge, la lumière du laser ne traversant pas la cellule de mesure, la distribution de taille de bulles n'a pas été possible sur le vin rouge brut. Par contre, la mesure a été possible en diluant (1/4) ce vin avec une solution hydro-alcoolique de même concentration en éthanol que le vin (11 %vol). Pour tous les vins, la même tendance que dans les solutions hydro-alcooliques est observée (figure 4.10) : au plus faible débit de gaz (0,40 mL.s⁻¹), les diamètres des bulles se situent autour de 100 µm alors qu'ils augmentent lorsque le débit augmente.

Le type de vin semble avoir une importance, non pas sur le mode des distributions mais sur l'étendue de la distribution, donc sur la dimension moyenne et la médiane (figure 4.11). Les distributions de dimensions de bulles sont les plus étroites avec le vin rouge (même dilué) par rapport au vin rosé et au vin blanc. Les distributions les plus larges sont obtenues avec le vin blanc. La dimension des bulles est toujours plus petite sur le vin rouge même dilué qui présente pourtant un IPT plus faible après dilution que le vin rosé. La nature tensio-active de certains tanins pourrait expliquer ce phénomène observé. Le débit affecte fortement la dimension moyenne des bulles et la médiane de la distribution.

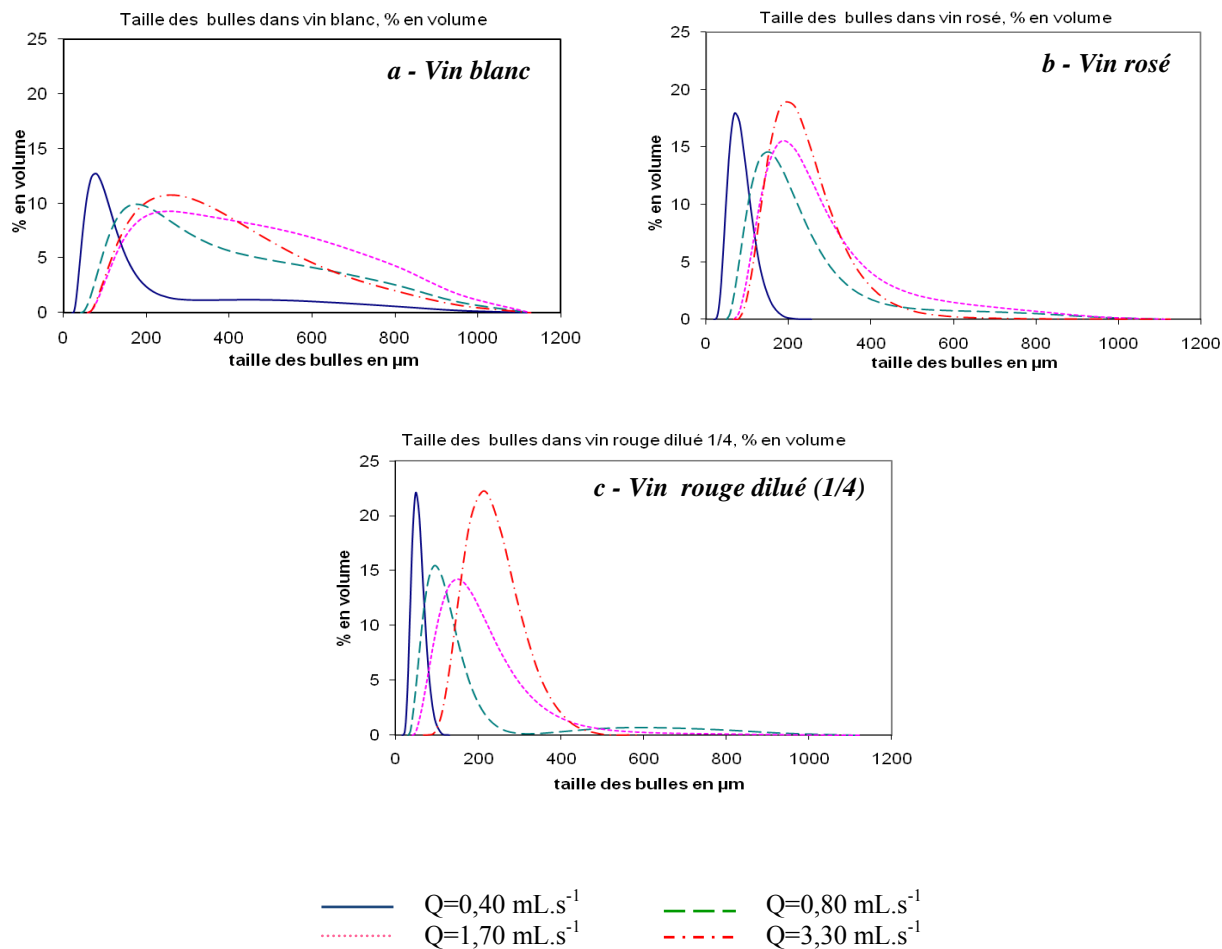


Figure 4.10. Distribution des dimensions de bulles (*disque céramique*):
 a – Vin blanc, b – Vin rosé, c – Vin rouge dilué (1/4)

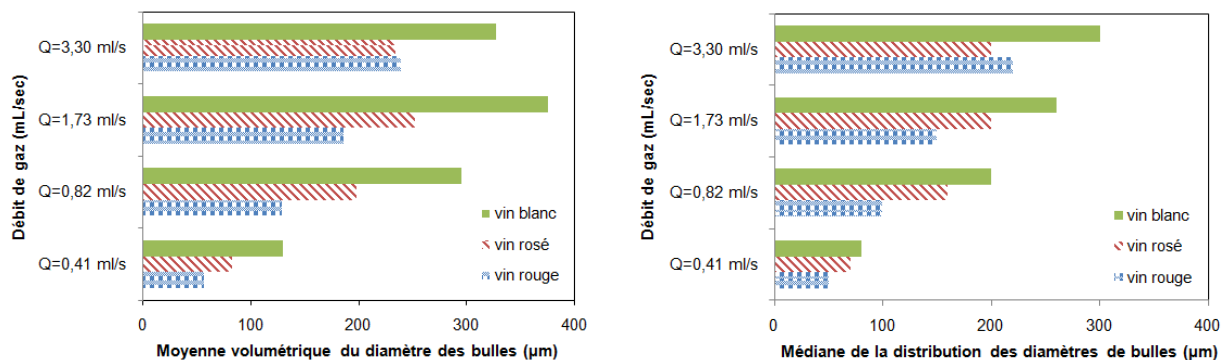


Figure 4.11. Moyenne volumétrique et médiane des distributions de dimensions de bulles pour les vins (*disque céramique*)

- Incidence de la tension superficielle sur les dimensions de bulles

Pour mieux appréhender les paramètres qui peuvent influencer les dimensions de bulles, les tensions superficielles des solutions et des vins sont déterminées (tableau 4.6).

Tableau 4.6. Tension superficielle des solutions employées

Solutions étudiées	Eau	Eau + AT	SH 4%vol	SH 8%vol	SH 12%vol	SH 12%vol +AT	Vin blanc	Vin rosé	Vin rouge dilué
Tension superficielle, mN.m^{-1}	73	72	60	54	50	50	50	51	49

Les résultats obtenus montrent des valeurs plus faibles de tension superficielle dans les solutions hydro-alcooliques ($60 \rightarrow 50 \text{ mN.m}^{-1}$) et les vins ($\sim 50 \text{ mN.m}^{-1}$) en comparaison avec celles dans l'eau (73 mN.m^{-1}) ou dans l'eau additionnée d'acide tartrique (72 mN.m^{-1}). La tension superficielle de l'eau désionisée est de $72,8 \pm 0,1 \text{ mN.m}^{-1}$ à 25°C ; celle de l'eau potable de $71,98 \pm 0,36 \text{ mN.m}^{-1}$ (Glampedaki et al., 2010). Ces auteurs ont aussi mesuré la tension superficielle de solutions hydro-alcooliques à 8% ($53,9 \text{ mN.m}^{-1}$) et à 12% ($49,5 \text{ mN.m}^{-1}$). Dans les travaux de Peron et al. (2000), les tensions superficielles de deux vins issus de cépages différents (Chardonnay (10,8%vol) et Pinot Noir (11,6%vol)) ont été mesurées et comparées à des solutions hydro-alcooliques de même titre alcoométrique volumique. Les valeurs respectives des deux vins sont : 47 mN.m^{-1} et 46 mN.m^{-1} , celles des solutions hydro-alcooliques : $49,6 \text{ mN.m}^{-1}$ et $48,6 \text{ mN.m}^{-1}$. Les valeurs de la littérature sont donc similaires à celles obtenues dans cette étude. L'éthanol semble l'élément essentiel qui fait diminuer la tension superficielle dans les expérimentations présentées, même si la figure 4.11 a montré l'effet de la composition d'un vin sur la dimension des bulles.

4.3.2. Aire interfaciale volumique développée – a

L'aire interfaciale volumique est calculée à partir des distributions de taille de bulles pour différents débits et en fonction des solutions testées (tableau 4.7).

Dans l'eau et l'eau additionnée d'acide tartrique, les valeurs de a augmentent avec les débits de gaz. Les valeurs de l'aire interfaciale volumique sont comprises entre 8 et 22 $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$ pour un débit d'air qui varie entre 0,40 et 3,30 mL.s^{-1} . La présence d'acide tartrique n'influe pas sur la valeur de l'aire interfaciale a .

Tableau 4.7. Nombre de bulles et aire interfaciale volumique (*disque céramique*)

Débit	0,40 mL.s^{-1}		0,80 mL.s^{-1}		1,70 mL.s^{-1}		3,30 mL.s^{-1}	
Solutions	N_b	$a, \text{m}^2.\text{m}^{-3}$	N_b	$a, \text{m}^2.\text{m}^{-3}$	N_b	$a, \text{m}^2.\text{m}^{-3}$	N_b	$a, \text{m}^2.\text{m}^{-3}$
Eau	$3,37.10^5$	8	$2,89.10^5$	9	$3,38.10^5$	15	$6,42.10^5$	22
Eau+AT	$2,38.10^5$	8	$2,21.10^5$	8	$3,02.10^5$	14	$3,47.10^5$	18
SH 4%vol	$28,30.10^8$	586	$2,60.10^8$	263	$3,49.10^8$	284	$0,92.10^8$	307
SH 8% vol	$20,5.10^8$	503	$6,14.10^8$	405	$5,12.10^8$	453	$30,6.10^8$	216
SH 12% vol	$3,53.10^8$	245	$4,37.10^8$	217	$0,72.10^8$	144	$0,23.10^8$	136
SH 12% vol +AT	$18,40.10^8$	446	$5,52.10^8$	282	$1,71.10^8$	182	$0,62.10^8$	165
Vin blanc	$4,19.10^8$	211	$0,65.10^8$	142	$0,37.10^8$	144	$0,65.10^8$	240
Vin rosé	$5,86.10^8$	282	$0,87.10^8$	177	$0,53.10^8$	196	$0,66.10^8$	279
Vin rouge	$14,3.10^8$	396	$3,73.10^8$	298	$1,51.10^8$	269	$0,52.10^8$	264

Il existe une corrélation directe entre les valeurs obtenues de a et les valeurs des dimensions de bulles puisque pour un même débit, plus les bulles sont petites, plus l'aire interfaciale est grande. Le nombre de bulles et l'aire interfaciale volumique augmentent significativement dans les solutions hydro-alcooliques et les vins par rapport aux résultats obtenus en solution aqueuse (tableau 4.7).

Pour les vins, les valeurs de l'aire interfaciale volumique a et du nombre de bulles augmentent de plus en plus en allant du vin blanc, au vin rosé et au vin rouge (figure 4.12). Ce phénomène s'atténue avec l'augmentation du débit de bulles pour disparaître au plus fort débit.

Dans le cas des solutions sans éthanol, la taille de bulles reste quasi-constante en fonction du débit testé. Par contre dans les solutions hydro-alcooliques, une variation de la taille de bulles en fonction du débit est observée. La valeur de a étant plus grande à faible débit de gaz, les bulles resteront plus longtemps dans la solution, d'où l'augmentation de l'aire interfaciale d'échange totale entre les deux phases (gaz-liquide) et du nombre de bulles dans la solution.

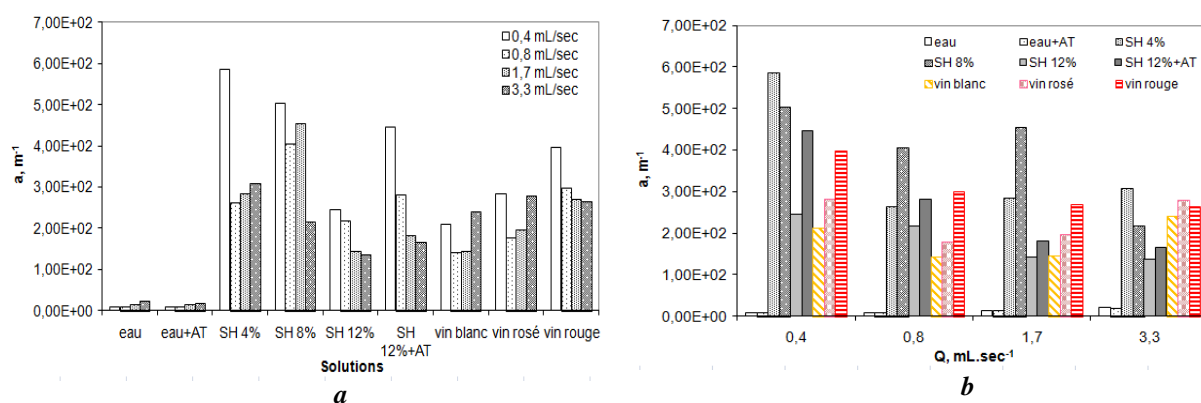


Figure 4.12. Aire interfaciale volumique (disque céramique):
 a - en fonction de la solution ; b – en fonction du débit de gaz employé

4.3.3. Coefficient volumique de transfert - $k_L a$

La figure 4.13 présente les valeurs du coefficient volumique de transfert $k_L a$ pour les solutions aqueuses et hydro-alcooliques en fonction du débit d'air injecté. Les valeurs obtenues pour les deux solutions aqueuses sont similaires. D'un plus fort débit de gaz résulte une augmentation du coefficient volumique de transfert. Ainsi, pour une variation de débit de 0,40 à 3,30 $\text{mL} \cdot \text{s}^{-1}$: dans l'eau, $k_L a$ monte de $8,92 \cdot 10^{-4}$ à $2,05 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et dans le cas de l'eau additionnée de 5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide tartrique, $k_L a$ passe de $9,05 \cdot 10^{-4}$ à $2,09 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

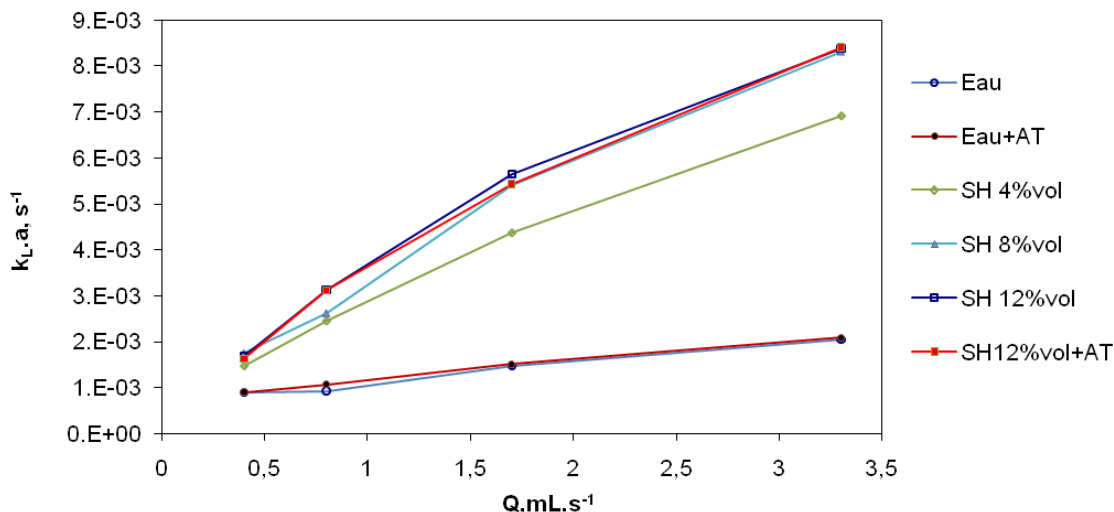


Figure 4.13. Coefficient volumique de transfert (*disque céramique*) pour différentes solutions synthétiques (AT= acide tartrique, SH=solution hydro-alcoolique)

En solutions hydro-alcooliques, le coefficient volumique de transfert est plus élevé qu'en solutions aqueuses. Par exemple, pour le même débit d'air de $0,40 \text{ mL.s}^{-1}$, $k_L.a$ passe de $8,92.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ dans l'eau à $1,63.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ en solution hydro-alcoolique à 12%vol d'éthanol.

Les $k_L.a$ de la solution à 4%vol d'éthanol sont plus faibles que ceux mesurés dans les solutions hydro-alcooliques de titre alcoométrique plus élevé (8 et 12% vol). L'augmentation du pourcentage d'éthanol augmente le coefficient volumique de transfert. Par contre, entre 8 et 12 %vol, $k_L.a$ semble ne plus varier avec la concentration en éthanol. La présence d'acide tartrique dans la solution à 12%vol n'a aucune incidence sur $k_L.a$.

Les valeurs de $k_L.a$ pour les trois vins testés (figure 4.14) sont similaires. Comme pour les cas précédents, $k_L.a$ croît avec le débit de gaz et ces valeurs sont proches de celles obtenues en solutions hydro-alcooliques de même titre alcoométrique (12%vol).

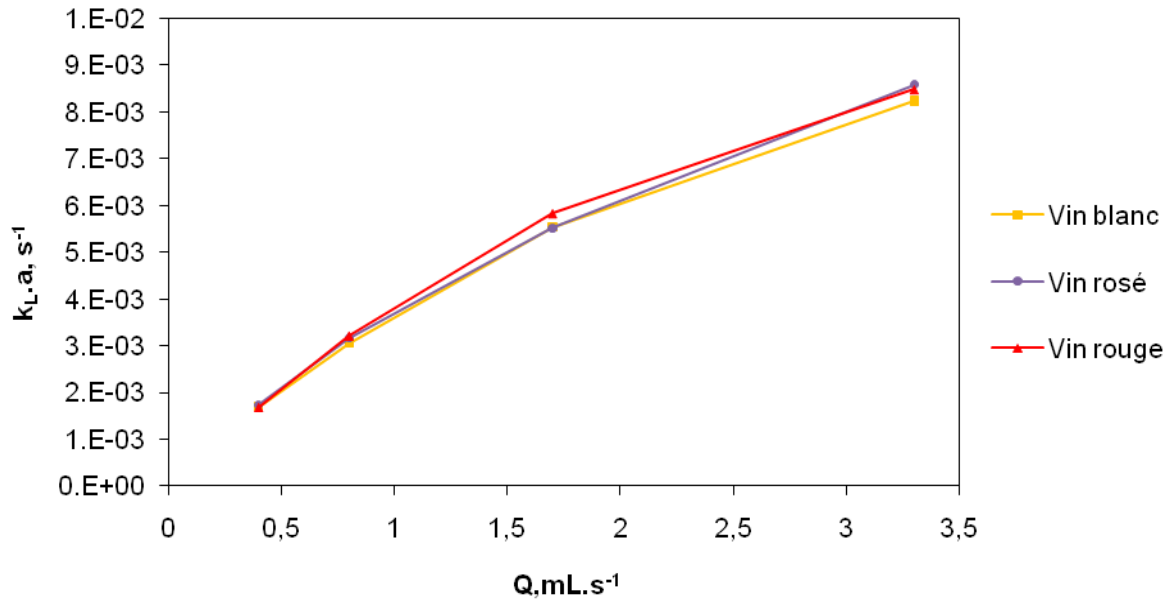


Figure 4.14. Coefficient volumique de transfert des vins en fonction du débit (disque céramique):

La figure 4.15 présente les données précédentes sous forme d'histogrammes où $k_L.a$ apparaît aux quatre débits de gaz pour chacune des solutions (figure 4.15a) ou inversement, en fonction du débit de gaz employé (figure 4.15b). Sur la figure 4.15a, l'écart important entre les $k_L.a$ mesurés en solution aqueuse et ceux mesurés en solution hydro-alcoolique peut s'observer ainsi que la similitude des $k_L.a$ mesurés en solutions hydro-alcooliques (8 et 12%vol) et dans les vins. Sur la figure 4.15b, le rapport entre « $k_L.a$ mesuré en solution hydroalcoolique » et « $k_L.a$ mesuré en solution aqueuse » augmente avec le débit de gaz injecté au travers du média poreux. Ce rapport prend les valeurs de : 2,1 au débit d'air de $0,4 mL.s^{-1}$; 3,4 à $0,8 mL.s^{-1}$; 3,7 à $1,7 mL.s^{-1}$ et 4,2 à $3,3 mL.s^{-1}$.

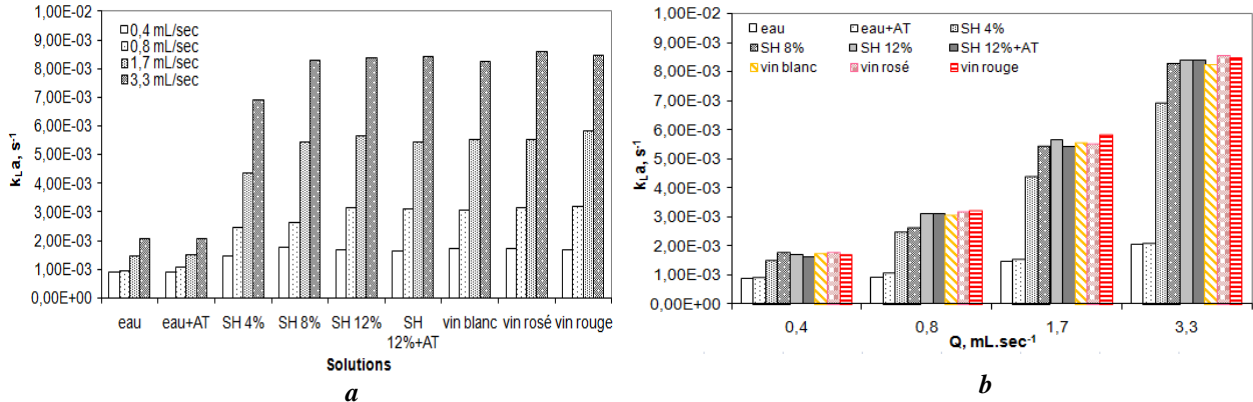


Figure 4.15. Coefficient volumique de transfert (*disque céramique*):
a- en fonction de la solution ; b – en fonction du débit de gaz employé

4.3.3. Coefficient de transfert de matière - k_L

Aux débits testés, les valeurs du coefficient de transfert de matière, k_L , dans les solutions aqueuses varient légèrement et sont voisines de $1,00 \cdot 10^{-4} m \cdot s^{-1}$ (figure 4.16), ce qui correspond aux valeurs retrouvées dans la littérature (Sardeing et al., 2006).

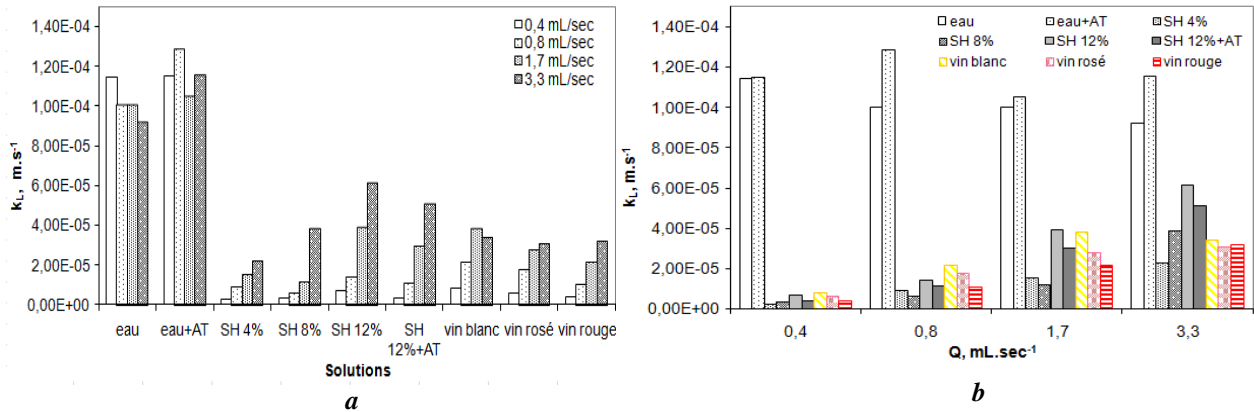


Figure 4.16. Coefficient de transfert de matière k_L (*disque céramique*):
a - en fonction de la solution ; b - en fonction du débit de gaz

En présence d'éthanol dans la solution (figure 4.16), les valeurs du coefficient de transfert de matière sont nettement inférieures à celles obtenues en solutions aqueuses. Pour les expériences effectuées sur les vins, les k_L semblent légèrement plus faibles que ceux calculés pour les expériences en solutions hydro-alcooliques. Le coefficient de transfert de matière des vins et des solutions hydro-alcooliques augmente avec le débit de gaz injecté.

Pour un même titre alcoométrique volumique (11%vol), le vin blanc présente des coefficients de transfert de matière plus importants que le vin rouge. Ceci signifie que pour une même interface avec de l'air, l'oxygène sera transféré plus rapidement au vin blanc qu'au vin rouge ; d'où une aptitude plus importante du vin blanc à capter l'oxygène et donc à s'oxyder. Il faut remarquer que ces résultats contredisent ceux obtenus par Painmanakul (2005) ; cependant, les expérimentations avaient été effectuées avec des bulles de 1,5 mm environ sur un vin rouge de 12,5%vol et un vin blanc de 11%vol. Il est probable que la teneur en éthanol soit un des paramètres essentiels comme cela a été observé. Pour un même gaz, le coefficient de transfert de matière dépend de nombreux paramètres caractéristiques de la suspension ou solution : teneur en éthanol, concentration en CO₂ dissous (Devatine et al., 2007), présence de molécules tensio-actives susceptibles de modifier la surface des bulles et d'affecter le transfert de matière (Painmanakul et al., 2005 ; Hebrard et al., 2009).

La figure 4.17 représente le coefficient de transfert de matière k_L en fonction de la dimension des bulles (médiane de la distribution). Cette représentation est choisie après avoir calculé la moyenne arithmétique des distributions (nombre de bulles), la moyenne volumétrique (% volumique des distributions), le mode et la médiane. Après représentation des différentes corrélations possibles entre les paramètres, la médiane semble donner les résultats les moins dispersés et les plus cohérents suivi de la moyenne calculée à partir du pourcentage volumique des bulles. Le mode de la distribution et la moyenne calculée à partir du nombre de bulles ne sont pas les bons paramètres à prendre en compte pour rechercher des relations entre la dimension des bulles et le transfert de matière.

Une relation linéaire entre le coefficient de transfert de matière et la dimension des bulles est observée pour un même solvant (hydro-alcoolique à 12%vol ou 11%vol pour les trois vins). Ainsi, plus les bulles sont petites, plus le coefficient de transfert de matière est faible. Les points sont plus dispersés à des débits importants, générant des bulles plus grosses. Ceci peut être dû à l'étendue très importante des distributions de taille des bulles à fort débit.

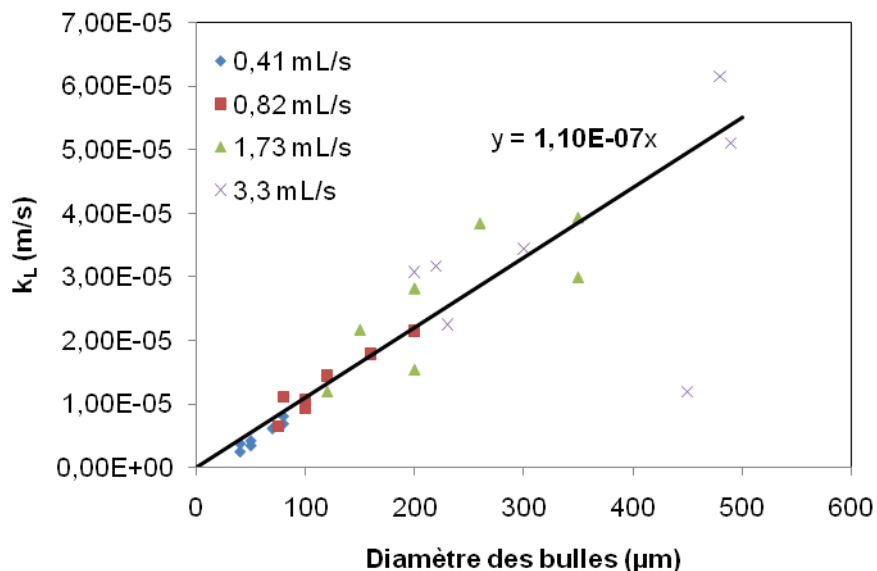


Figure 4.17. Relation entre le coefficient de transfert de matière et la médiane des distributions de dimension des bulles, pour les solutions hydro-alcooliques et les vins

L'effet des composés des vins sur la dimension des bulles est bien visible sur la figure 4.11. Andre's-Lacueva et al. (1997) ainsi que Péron et al. (2000) (cités par Glampedaki et al., 2010) rapportent l'influence significative de l'éthanol et des macromolécules de poids moléculaire supérieur à 10 000 Da sur les propriétés de surface des vins de champagne. Liger-Belair (2005) note que des molécules variées du Champagne, telles que les alcools, quelques aldéhydes, les acides organiques et certains thiols modifient la surface des bulles. De même, Moreno-Arribas et al. (2002) indiquent que les peptides (< 10 000 Da) ont des propriétés tensio-actives qui contribuent aux caractéristiques organoleptiques des vins. Dans le cas d'une solution aqueuse de tanins, la diminution de la tension de surface est importante surtout pour les tanins de pellicule de raisin ($53 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ pour une solution à $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) par rapport aux tanins de pépins de raisins ($59 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ pour une solution à $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) (Glampedaki et al., 2010). Cette différence peut s'expliquer par le fait que les tanins de pellicule ont un degré de polymérisation plus important et sont ainsi plus hydrophobes que les tanins de pépins de raisins (Poncet-Legrand et al., 2003). Cependant, l'ajout d'éthanol réduit considérablement l'effet de la présence des tanins en solution : la tension superficielle d'une solution à 12 %vol d'éthanol et $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de tanins de pellicule est égale à $48 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$; si il s'agit de tanins de pépins, la tension superficielle sera identique (Glampedaki et al.,

2010). Ainsi, l'ensemble de ces molécules peuvent provoquer la diminution des dimensions de bulles mais aussi former une résistance à l'interface gaz/liquide réduisant le coefficient de transfert de matière (figure 4.17) donc la diffusion de l'oxygène vers le liquide. La réduction du coefficient de transfert de matière est directement corrélée avec celle du coefficient de diffusion de l'oxygène, essentiellement en raison de la modification de la viscosité avec la concentration en solutés (Jammongwong et al., 2010).

4.4. SYNTHÈSE DES RESULTATS

Les figures 4.18 et 4.19 présentent l'ensemble des résultats obtenus sur les solutions synthétiques et les vins respectivement. Chaque graphique correspond à une série d'expérience effectuée aux quatre débits d'air (0,40 ; 0,80 ; 1,70 et 3,30 mL.s⁻¹) pour une même phase liquide. Chaque graphique liste le diamètre moyen des bulles (la médiane des distributions de taille) générées lors de l'expérience, l'aire interfaciale développée, le coefficient volumique de transfert associé ainsi que le coefficient de transfert côté liquide k_L en résultant. Les échelles des figures sont identiques, ce qui permet de comparer aisément les expériences entre elles.

Quel que soit la solution étudiée (aqueuse ou hydro-alcoolique), la dimension des bulles générées augmente avec le débit d'air injecté au travers du média poreux (figure 4.18). Cette même constatation peut s'appliquer au $k_L.a$. Le coefficient de transfert de matière côté liquide k_L suit cette même évolution dans les expériences effectuées en solution hydro-alcoolique. En comparant les valeurs de ces grandeurs, en solution aqueuse, des tailles de bulles bien supérieures (600 μ m) à celles générées en solution hydro-alcoolique (de 50 à 500 μ m suivant le débit de gaz injecté et le pourcentage volumique d'éthanol en solution) sont retrouvées. Le $k_L.a$ subit une forte augmentation lorsqu'il y a présence d'éthanol en solution : il augmente de 9.10^{-4} - 2.10^{-3} s⁻¹ en solution aqueuse à $1,7.10^{-3}$ - 8.10^{-3} s⁻¹ en solution hydroalcoolique. Quant au coefficient de transfert de matière, il est de l'ordre de $1-1,2.10^{-4}$ m.s⁻¹ pour les expériences effectués en solution aqueuse, grandeurs comparables aux valeurs trouvées par Sardeing (2006) pour des bulles, générées dans l'eau, de diamètres inférieurs à 1,5 mm. Par contre, ce coefficient de transfert prend des valeurs plus faibles (comprises entre $3,25.10^{-6}$ et $4,6.10^{-5}$ m.s⁻¹) pour les expériences effectuées en solution hydro-alcoolique. Les aires interfaciales développées a sont quant à elles beaucoup plus faibles en solution aqueuse (comprises entre 8 et 22 m².m⁻³) qu'en solution hydro-alcoolique (valeurs comprises entre 200 et 500 m².m⁻³).

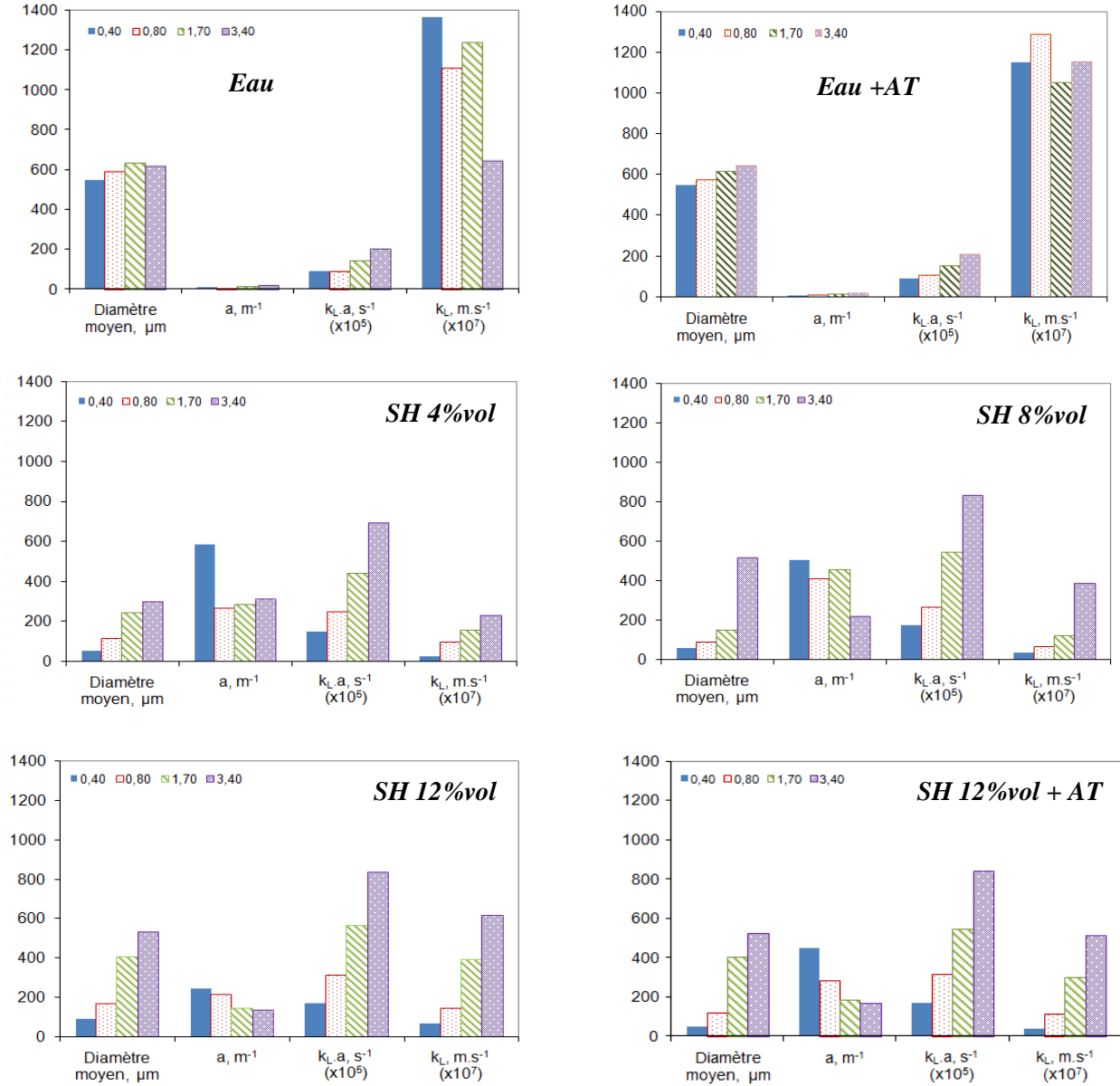


Figure 4.18. Synthèse des résultats pour les solutions synthétiques (diamètre moyen calculé à partir des distributions en % volumique)

Les valeurs des données portées sur la figure 4.19, pour 3 types de vin différents, sont quasi-similaires à celles retrouvées en solution hydro-alcoolique à 12% d'éthanol : diamètres des bulles générées compris entre 50 et 300 μm - aire interfaciale quasi-constante quel que soit le débit d'air injecté et le type de vin (comprises entre 150 et 400 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) - $k_L a$ compris entre $1,8 \cdot 10^{-3}$ et $8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ - k_L compris entre $5 \cdot 10^{-6}$ et $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$.

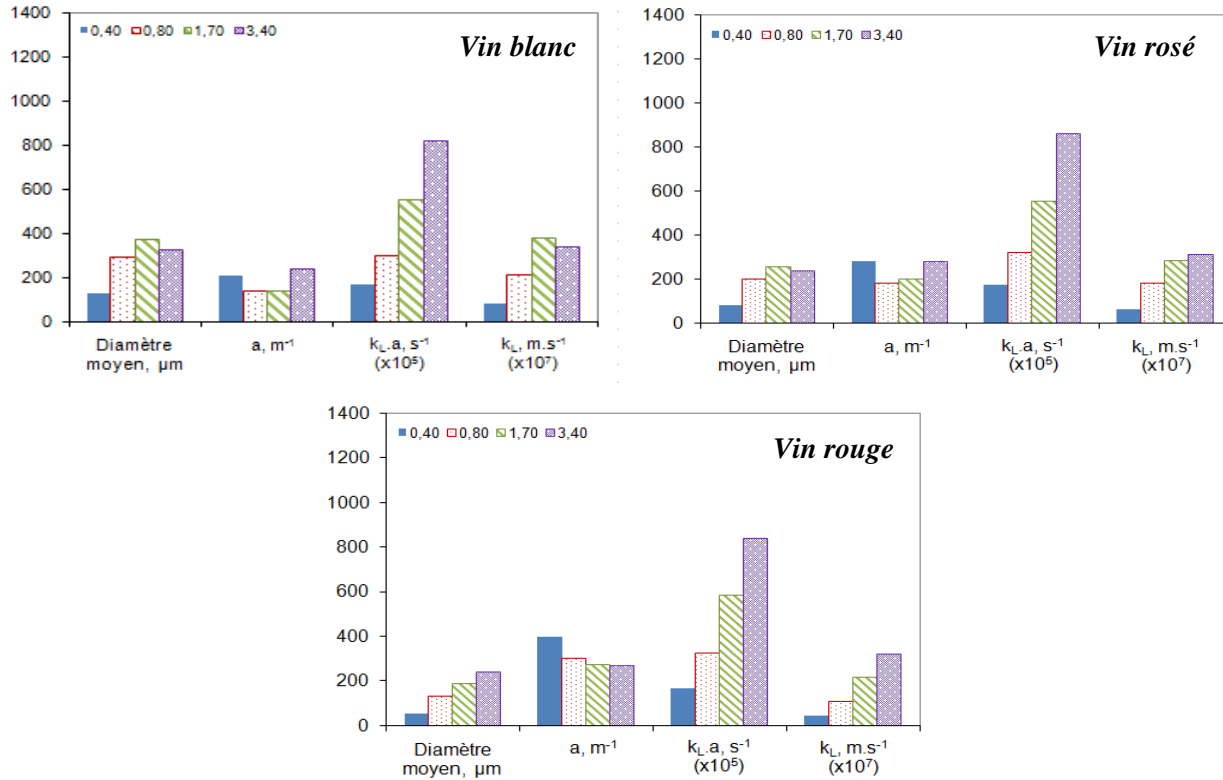


Figure 4.19. Synthèse des résultats pour les vins

4.4. CONCLUSIONS

Ce travail a permis d'étudier le transfert de matière ($k_L a, a, k_L$) à l'interface gaz-liquide dans le cas de la micro-oxygénation du vin. Le coefficient de transfert de matière k_L est calculé à partir de la dissociation du coefficient volumique de transfert $k_L a$ et de l'aire interfaciale a .

Quel que soit la phase liquide, le coefficient volumique de transfert augmente avec le débit de gaz injecté. Pour les solutions hydro-alcooliques et les vins, le coefficient volumique de transfert augmente de façon importante par rapport à l'eau en raison de l'augmentation de l'aire interfaciale due à la génération de bulles beaucoup plus fines en solution hydro-alcoolique (environ 200 μm) qu'en solution aqueuse (environ 600 μm).

Quel que soit le media poreux testé, dans les mêmes conditions, les tailles de bulles sont similaires. La phase liquide conditionne la dimension des bulles et donc le transfert d'oxygène.

La taille des bulles produites dans les solutions hydro-alcooliques et les vins est réduite en présence d'éthanol en corrélation avec la tension superficielle. Le débit de gaz joue un rôle

significatif sur la dimension des bulles. Plus il est élevé, plus les tailles des bulles augmentent. La diminution de la taille de bulles dans ces solutions va augmenter les valeurs de l'aire interfaciale, qui sont nettement supérieures à celles obtenues dans l'eau.

Pour un même solvant (hydro-alcoolique à 12%vol ou 11%vol pour les trois vins), une relation linéaire entre le coefficient de transfert de matière et la dimension des bulles est observée. Ainsi, plus les bulles sont petites, plus le coefficient de transfert de matière est faible.

Les composées du vin ont une incidence sur la diminution des bulles mais aussi une incidence sur la diminution de coefficient de transfert de matière, par la création d'une résistance à l'interface gaz-liquide dans le processus de la micro-oxygénation du vin.

Un vin de fort degré alcoolique aura une aptitude à capter l'oxygène plus importante qu'un vin de faible degré alcoolique. Par ailleurs, plus le débit de micro-oxygénation sera faible, plus le transfert de matière sera important. Une relation linéaire entre k_L et le débit de gaz a été observée pour les gammes de débit et de dimensions de bulles étudiée. Ces nouveaux éléments peuvent permettre de comprendre en partie le comportement différent des vins rouges face à la micro-oxygénation pour des conditions identiques. De même, pour une même interface gaz-vin, un vin blanc a un coefficient de transfert de matière plus important qu'un vin rouge et captera plus rapidement l'oxygène qu'un vin rouge. En perspective, des mesures du coefficient de diffusion pour différentes suspensions synthétiques de vins permettraient de quantifier l'effet individuel de différentes molécules du vin sur le transfert d'oxygène. Par ailleurs, le coefficient de transfert de matière est une représentation de la résistance au passage de l'oxygène. En conséquence, sa mesure pourrait être une approche pour comparer l'aptitude à l'oxydabilité de différents vins.

CHAPITRE 5

MICRO-OXYGENATION A DIFFERENTES ETAPES DE L'ELABORATION DU VIN

PARTIE 1.

RESUME.....	150
5.1. MICRO-OXYGENATION EN FERMENTATION ALCOOLIQUE	151
5.1.1. INTRODUCTION	151
5.1.2. MATERIELS ET METHODES.....	152
5.1.2.1. La vendange expérimentale	152
5.1.2.2. Les traitements mécaniques de la vendange.....	153
5.1.2.3. L'inertage de la modalité essai : vinifiée avec un apport maîtrisé d'oxygène.....	154
5.1.2.4. L'encuvage	155
5.1.2.5. La fermentation alcoolique	155
5.1.2.6. Les analyses	158
5.1.3. RESULTATS ET DISCUSSION	158
5.1.3.1. En début de fermentation.....	158
5.1.3.2. Suivi de la fermentation.....	160
5.1.3.3. En fin de fermentation	167
5.1.3.4. Dimension des particules du vin.....	171
5.1.3.5. Analyses microbiologiques.....	173
5.1.3.6. Suivi par dégustation	174
5.1.4. CONCLUSIONS.....	175

RESUME

L'étude permet de comparer une procédure de vinification traditionnelle, avec un apport d'oxygène par la technique de remontage/pigeage à l'air (~2 mg d'O₂ dissous par litre de vin et par remontage), à une vinification sous atmosphère inerte (N₂, CO₂) avec un apport contrôlé d'oxygène (15 mg.L⁻¹) réalisé à la suite du levurage. Ces procédures sont mises en œuvre à partir d'une même parcelle de raisins pour des vinifications réalisées au chai (V=100hL) couplées à des micro-vinifications à l'échelle du laboratoire (V=21L). L'apport d'oxygène contrôlé se fait, à travers la vendange foulée, par micro-bullage d'oxygène pur, suivant la technique de micro-oxygénation. Les cinétiques de fermentation sont suivies, des analyses spécifiques aux composés phénoliques sont effectuées et les dégustations permettent d'apprécier un certain nombre de paramètres (couleur, extraction des tanins, caractère fruité, réduit, éventuels défauts...). Il est alors possible de dégager l'influence d'une quantité minimale d'oxygène sur l'évolution physico-chimique et organoleptique du vin.

Sur les cuves témoin vinifiées au laboratoire, l'oxygène se dissout plus facilement lors des remontages, au début et en fin de fermentation (~2-2,5 mg.L⁻¹ d'O₂). En début de fermentation, des valeurs autour de 100-300 mg.L⁻¹ de CO₂ dissous sont retrouvées et vers la fin de fermentation, environ 800 mg.L⁻¹ de CO₂ sont mesurés dans le vin. La concentration en oxygène dissous reste faible (environ 1,5 à 2 mg.L⁻¹ d'O₂) du démarrage de la fermentation jusqu'à son ralentissement, comparée à des valeurs en CO₂ dissous d'environ 1200 mg.L⁻¹. La dissolution d'oxygène, lors des phases de remontages/pigeage, est corrélée à la présence de dioxyde de carbone dissous dans le milieu. Les concentrations en oxygène et dioxyde de carbone sont dépendantes l'une de l'autre et se retrouvent sur la droite d'équilibre des gaz établie au chapitre 3, paragraphe 3.3. Dans le cas des cuves essai, lors de la fermentation, la concentration en dioxyde de carbone est plus élevée (début ~200 mg.L⁻¹, pendant ~1300 mg.L⁻¹, à la fin ~1100 mg.L⁻¹) comparée aux cuves témoin et la concentration en oxygène est donc moins importante (début ~1 mg.L⁻¹, pendant ~0,3 mg.L⁻¹, à la fin ~0,3 mg.L⁻¹). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'un seul apport d'oxygène est effectué en début de fermentation ; par la suite, les remontages réalisés à l'abri de l'air ne permettent pas la désorption du CO₂.

Sous l'action de l'oxygène, les composés phénoliques des vins témoin subissent des modifications plus profondes que dans les vins essai. Les tanins, responsables des propriétés gustatives astringentes des vins, se polymérisent, ce qui entraîne un « assouplissement » du vin.

5.1. MICRO-OXYGENATION EN FERMENTATION ALCOOLIQUE

5.1.1. INTRODUCTION

L'oxygène a un rôle important sur le bon déroulement de la fermentation alcoolique. Le remontage avec aération se pratique dans le but d'activer la fermentation : l'oxygène permet une meilleure croissance cellulaire par son action sur la biosynthèse des acides gras et des stérols (Strehaiano, 1990). Les besoins en oxygène sont estimés entre 10 et 20 mg.L⁻¹ pour l'ensemble du cycle fermentaire (Sablayrolles et Barre, 1986). Cet apport améliore les cinétiques de fermentation et diminue les risques d'arrêts de fermentation en augmentant la viabilité cellulaire en fin de fermentation (Sablayrolles, 1990). Les travaux précédemment cités ont aussi confirmé l'utilisation de l'oxygène par la levure essentiellement dans les premiers stades de la fermentation qui correspondent à la phase de croissance des levures. L'oxygène agit sur les membranes cellulaires en les rendant plus perméables par l'intégration de stérols. Lorsque la fermentation est avancée et la teneur en alcool importante, l'ajout d'oxygène n'est plus recommandé.

L'oxygène se dissout aisément dans les moûts de raisins et les vins. La concentration maximale d'oxygène pur qui peut se dissoudre est d'environ 44 mg.L⁻¹ à 20°C (solubilité de l'oxygène dans l'eau égale à 44,4 mg.L⁻¹ à 20°C (Perry, 1997)), soit 9,2 mg.L⁻¹ lors d'un contact avec l'air (20,95% d'oxygène). L'oxygène est consommé par voie microbiologique et/ou investi dans des mécanismes d'oxydo-réduction, qui peuvent entraîner la perte d'une fraîcheur aromatique respectueuse des caractères variétaux de certains cépages.

L'étude présentée permet d'analyser, au cours du procédé de vinification, l'effet de la présence du CO₂ sur la dissolution de l'oxygène pendant la fermentation, l'évolution des caractéristiques physico-chimiques ainsi que celle des composés phénoliques, contribuant aux caractéristiques sensorielles du vin. L'objectif est d'établir une comparaison entre un vin rouge vinifié traditionnellement, où les apports d'oxygène sont contrôlés uniquement par dégustation, et un vin bénéficiant d'un apport maîtrisé d'oxygène lors de la fermentation alcoolique. Ces expérimentations sont menées dans une propriété vinicole, en conditions réelles, pour augmenter l'intérêt applicatif de l'étude. Cependant, pour éliminer les artéfacts de manipulation inhérents aux essais à grande échelle, des expérimentations dans des conditions semblables sont effectuées en parallèle à l'échelle du laboratoire, où la quantification de l'apport d'oxygène est plus précise, ce qui permet une validation des phénomènes observés.

5.1.2. MATERIELS ET METHODES

Les fermentations alcooliques se déroulent sur moût de vin rouge avec l'incorporation d'une quantité d'oxygène, soit connue de manière approximative dans le cas d'une vinification dite « traditionnelle », soit bien quantifiée grâce à une procédure d'incorporation unique et contrôlée d'oxygène. Dans ce dernier cas, toutes les précautions sont prises pour ne pas incorporer d'oxygène avant le début de la fermentation alcoolique et au cours des opérations de remontage qui auront alors pour seuls buts d'homogénéiser la cuve de fermentation et d'extraire les composés aromatiques et colorants contenus dans le chapeau de marc. Afin d'éviter tout contact oxygène/moût, les équipements utilisés pour acheminer la vendange, les contenants ainsi que les opérations mécaniques effectuées sur le moût en fermentation sont inertés à l'azote ou au dioxyde de carbone.

L'étude se déroule sur trois vendanges successives (2006, 2007 et 2008), deux années en parallèle au laboratoire et au chai (Château Bastor-Lamontagne). En troisième année, l'étude est réalisée uniquement au laboratoire.

5.1.2.1. La vendange expérimentale

L'encépagement choisi pour l'étude est le Merlot en raison de sa maturité précoce et de sa faible sensibilité à l'oxydation, ce qui minimise l'influence d'apports parasites d'oxygène lors des manipulations. La parcelle vinifiée pour l'expérimentation est la n°29 du lieu-dit Saint Jean dont les caractéristiques sont les suivantes : encépagement Merlot, porte-greffe 420A, conduite en Guyot simple, date de plantation 01/06/1988. La densité de cette parcelle est de 5000 pieds par hectare, pour un nombre de ceps de 13014 (intervalle entre pieds : 1 m, intervalle entre rangs : 2 m) et une superficie en production de 2,6 ha.

Pour l'expérimentation effectuée au chai, en raison de la quantité importante de raisins à vinifier, la parcelle est récoltée mécaniquement à l'aide de la machine à vendanger New Holland VM 460. Pour limiter la dissolution d'oxygène due à l'écrasement des baies, les trémies de réception de la machine à vendanger sont inertées au vignoble à l'aide de sticks de glace carbonique. Ce traitement permet aussi le transport des baies de raisin à basse température, ce qui évite tout départ prématuré en fermentation. La machine à vendanger permet l'évacuation de la vendange par déversement discontinu. Il y a un stockage temporaire dans deux bacs situés de part et d'autre de la machine, d'une capacité de 9 hL chacun. L'acheminement de la vendange au château se fait avec des bennes élévatrices, avec vidage

par vis, qui se déversent vers l'arrière sur une table de tri. Le temps entre la récolte et l'acheminement est de quelques minutes car la parcelle vendangée est située à proximité du château.

Pour l'*expérimentation au laboratoire*, la récolte s'effectue en même temps que la récolte pour les essais au chai ; cependant, les micro-vinifications demandant une plus faible quantité de matière première, une récolte manuelle est choisie. Les grappes sélectionnées (100 kg) sont recueillies dans trois bacs, ce qui permet de préserver l'intégrité des baies et éviter les phénomènes d'oxydation pendant le transport (50 km séparent le lieu de vendange du laboratoire). Les raisins sont ensuite stockés dans une chambre froide à -4°C jusqu'à l'encuvage.

5.1.2.2. Les traitements mécaniques de la vendange

L'égrappage et le foulage des baies avant cuvaison sont couplés dans un même équipement inerté à l'aide de sticks de glace carbonique.

Pour l'*expérimentation au chai*, ces traitements sont effectués sur des raisins triés avec incorporation de 7 g.hL⁻¹ de dioxyde de soufre. La vendange est ensuite pompée à l'aide d'une pompe à « queue de cochon », et acheminée directement vers les cuves de fermentation par un réseau de tubes inox, sous inertage de CO₂ pressurisé (par piquage sur la tuyauterie). Les cuves sont remplies par le haut. Les jus d'égouttage de la machine à vendanger, jus oxydés, ne sont pas incorporés dans les cuves de fermentation.

Pour l'*expérimentation au laboratoire*, un érafloir/fouloir de capacité spécifique aux micro-vinifications (société BELLOT), est utilisé (figure 5.1). Les baies éclatées et les rafles sont séparées. Pour protéger le moût des phénomènes oxydatifs, de la neige carbonique est pulvérisée dans le bac de réception des baies foulées.

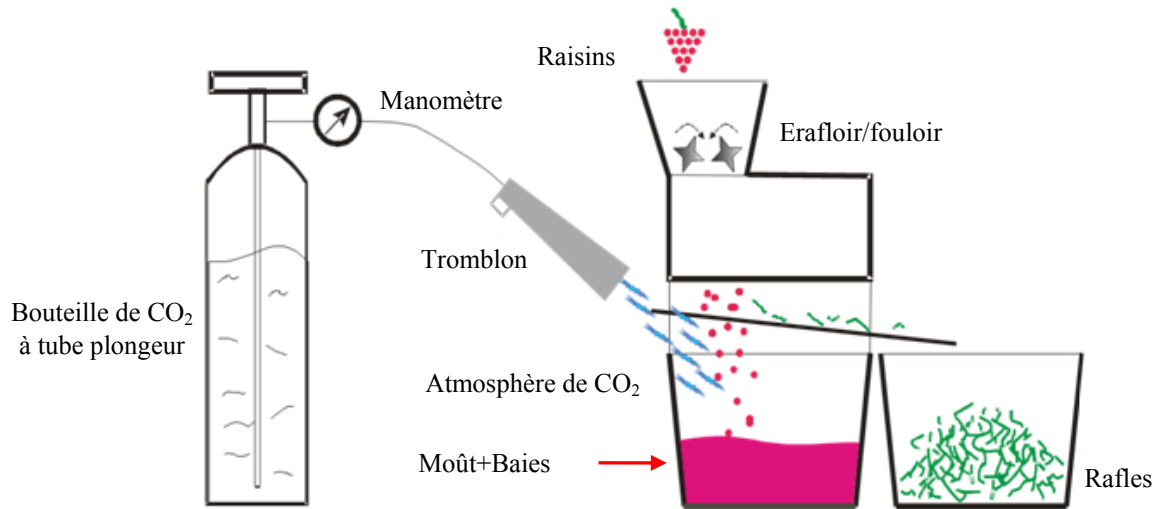


Figure 5.1. Eraflage/fouillage de la vendange sous atmosphère inerte au laboratoire (CO₂)

5.1.2.3. L'inertage de la modalité essai : vinifiée avec un apport maîtrisé d'oxygène

Les cuves essai, que ce soit au chai ou au laboratoire, sont inertées avant l'encuvage afin de n'avoir aucune présence d'oxygène dans leur atmosphère gazeuse.

Pour l'*expérimentation au chai*, un jour avant la rentrée de la vendange, la cuve essai (V=100 hL) est entièrement remplie avec de l'eau. Avant l'encuvage, l'eau est remplacée par de l'azote. L'azote est envoyé par le haut de la cuve et l'eau sort par poussée et gravité par le robinet inférieur. Lors de la fermentation alcoolique, pour permettre le dégagement de CO₂ sans autoriser la pénétration de l'air, une bonde Bellot étanche à l'eau est placée au-dessus de la cuve essai.

Pour l'*expérimentation au laboratoire*, les mêmes précautions sont prises avant l'encuvage afin qu'il n'y ait plus d'oxygène dans l'atmosphère gazeuse des cuves essai (V=25L) (figure 5.2).

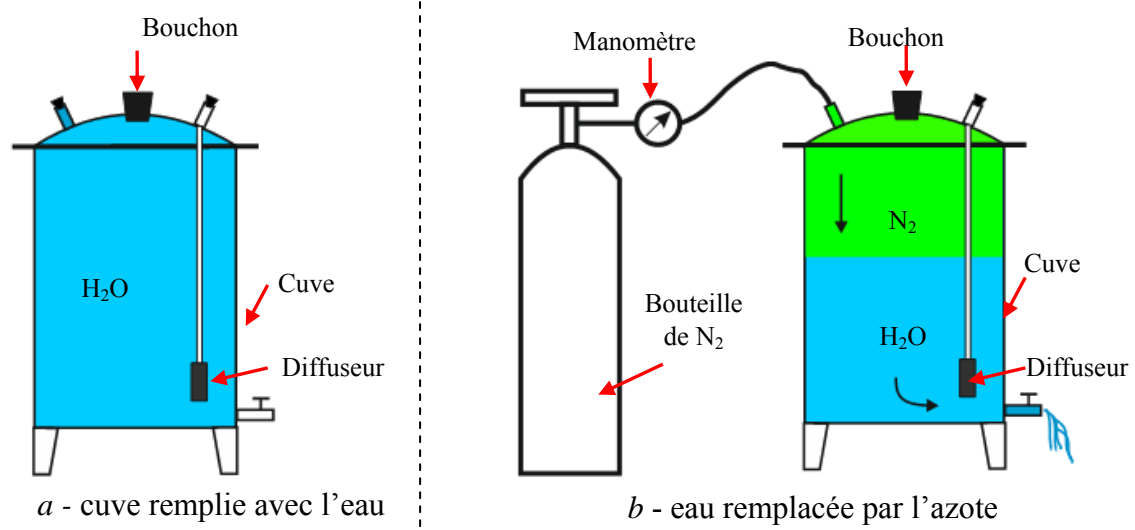


Figure 5.2. Inertage des cuves essai (au laboratoire)

5.1.2.4. L'encuvage

Pour l'expérimentation au chai, deux cuves de fermentation permettent de comparer une vinification traditionnelle dite cuve « témoin » (T) à une vinification avec apport maîtrisé d'oxygène dite cuve « essai » (E).

Au laboratoire, les expérimentations « témoin » et « essai » sont doublées pour pallier les artefacts de manipulation. Ainsi, la vendange foulée est encuvée dans 4 cuves : deux cuves témoin (T1, T2), vinifiées classiquement et deux cuves essai (E1, E2), vinifiées avec un apport maîtrisé d'oxygène. Chacune des 4 cuves contient 21 L de vendange sulfités à 7 g.hL^{-1} de dioxyde de soufre.

Ainsi, après l'encuvage du raisin, l'atmosphère gazeuse des cuves est constituée d'air dans le cas des cuves témoin ou d'azote dans le cas des cuves essai. Les cuves peuvent potentiellement contenir du dioxyde de carbone en raison de l'inertage des raisins par de la neige carbonique dans le cas des cuves essai.

5.1.2.5. La fermentation alcoolique

- Levurage

Au chai et au laboratoire, chacune des cuves est inoculée, un jour après l'encuvage, avec des levures du genre *Saccharomyces cerevisiae*, souche Zymaflore RX60 (Société Laffort), à raison de 15 g.hL^{-1} . L'addition du levain est suivie d'un remontage d'homogénéisation, aéré dans le cas des cuves témoin et à l'abri de l'air dans le cas des cuves essai.

- Apport d'oxygène

Pour l'*expérimentation au chai*, les cuves de fermentation sont déjà équipées d'un système de micro-oxygénation (société Enodev). Cet équipement, destiné à un apport lent et continu d'oxygène, ne permet pas d'introduire une quantité importante d'oxygène dans un intervalle de temps réduit, nécessaire pour notre étude. Seul le dispositif de dispersion gazeuse de l'appareillage, placé en fond de cuve, est utilisé : l'oxygène pur est injecté au travers de la céramique de micro-oxygénation (diamètre de pores = 2 μm) à partir d'une bouteille pressurisée reliée à un débitmètre. 15 mg d'oxygène par litre de vin sont introduits en 5 heures, à la suite du levurage.

Pour l'*expérimentation au laboratoire*, après le levurage, l'injection d'oxygène s'effectue à travers le même type de céramique à des doses identiques à celle du chai, soit 15 mg.L^{-1} (10 mL.L^{-1}), ce qui correspond à 210 mL d'oxygène par cuve pour 21 L de vendange. Afin de maîtriser au mieux cette faible quantité d'oxygène, une seringue est remplie avec 210 mL d'oxygène pur (à partir d'une bouteille sous pression) et l'injection est réalisée lentement, pendant plusieurs heures, pour dissoudre complètement l'oxygène introduit dans le moût.

- L'extraction et la macération : remontage, pigeage, délestage

Le remontage en vinification permet l'aération du moût, l'homogénéisation de la cuve, en particulier de la température, également du sucre et de la population levurienne. Le remontage facilite l'extraction des constituants du marc (anthocyanes et tanins).

Pour l'*expérimentation au chai*, les remontages sont effectués :

- soit au contact de l'air, pour la cuve témoin, du 2^{ème} au 5^{ème} jour, à raison de deux opérations par jour (9h et 17h), afin de remonter, journallement, 1 volume de cuve. Un délestage est réalisé au 8^{ème} jour la première année et au 6^{ème} jour la deuxième année
- soit inertés, pour la cuve essai, deux fois par jour (9h et 17h), pendant trois jours (du 2^{ème} au 4^{ème} jour) la première année et du 2^{ème} au 5^{ème} jour pour la deuxième année, l'extraction des composés phénoliques étant jugée suffisante par la dégustation. Pour éviter tout apport d'oxygène, aucun délestage n'est réalisé sur la modalité essai.

Sur les deux cuves de fermentation, les remontages sont réalisés avec la même pompe à rotor flexible (80 hL.h^{-1}). Pour la modalité essai, afin d'effectuer des remontages à l'abri de l'air, la pompe à rotor flexible est mise dans un bac rempli d'une faible quantité d'eau avec des sticks de glace carbonique, de manière à saturer l'atmosphère en CO_2 . Cette procédure a été identique pour chaque remontage.

Pour l'expérimentation au laboratoire, l'extraction est pratiquée différemment suivant la modalité. Sur les cuves témoin (T1 et T2), l'homogénéisation de la phase liquide et de la phase solide se fait de façon classique par piégeage/remontage afin de favoriser l'extraction des composés phénoliques. Le chapeau de marc est d'abord émietté avec un bâton en verre, puis le vin est prélevé en bas de cuve et remis sur le chapeau de marc. Cette opération est réalisée à l'aide d'un bêcheur (4 L de vin prélevé en une seule fois) sans précaution particulière, donc au contact de l'air. La moitié de la cuve est remontée par jour pendant toute la période de la fermentation alcoolique. Sur les cuves essai (E1 et E2), toutes les opérations de remontage sont effectuées à l'abri de l'air, par un circuit fermé. Le vin est prélevé en bas de la cuve, à l'aide d'une pompe péristaltique, pour le remettre sur le chapeau de marc. Le remontage de la moitié de la cuve est réalisé une fois par jour, et ce pendant toute la période de la fermentation alcoolique.

Au laboratoire, les concentrations en oxygène dissous sont mesurées à la fin des phases de remontage. Dans le cas des cuves témoin, une sonde LDO HQ 10 (Hach Lange) est utilisée alors que pour les cuves essai, les mesures sont réalisées à l'aide de la sonde Orbisphere (Hach Ultra) (quantités d'oxygène dissous plus faibles), en plaçant cette dernière sur un circuit externe de circulation du vin. Lors des opérations de remontage/pigeage, la détermination du dioxyde de carbone dissous est aussi effectuée. Cette détermination en première année d'étude a été réalisée par la méthode chimique et les années suivantes à l'aide du CarboQC d'Anton Paar.

- Le suivi de la fermentation alcoolique

Les contrôles sont effectués journalièrement : mesure de la température qui ne doit pas dépasser 25 à 30°C pour une vinification en rouge, et évaluation de la dégradation des sucres qui, *au chai*, se caractérise par la mesure de la densité du moût à l'aide d'un mustimètre. A l'échelle du laboratoire, un densimètre permet le suivi de la dégradation des sucres par augmentation du titre alcoométrique du vin. En début et fin de la fermentation alcoolique, des dosages chimiques des sucres (Fehling) sont réalisés afin de quantifier les teneurs résiduelles et d'apprécier la fin de la fermentation alcoolique.

5.1.2.6. Les analyses

Pour apprécier l'incidence de l'oxygène sur les expérimentations au chai et au laboratoire, les analyses suivantes sont réalisées :

- analyses physico-chimiques : titre alcoométrique volumique (TAV), pH, acidité totale (AT) et acidité volatile (AV) ;
- analyses concernant les composés phénoliques : caractéristiques chromatiques, indice des polyphénols totaux (IPT), indice d'ionisation, dosage des anthocyanes libres et des tanins totaux, indice HCl, indice de dialyse et de gélatine ;
- analyses microbiologiques en début et fin de fermentation.

La mesure de la taille de particules est réalisée à l'aide de l'appareil Nanozétasizer, de la société Malvern Instruments, qui permet de déterminer des dimensions de molécules et particules entre 0,6 nm et 0,6 µm. Le principe de fonctionnement de cet appareil repose sur la diffraction de la lumière laser par les particules, les petites particules (ou molécules) dispersant la lumière sur des grands angles et les grosses particules sur des petits angles.

5.1.3. RESULTATS ET DISCUSSION

5.1.3.1. En début de fermentation

Le tableau 5.1 présente les données des analyses effectuées sur le moût.

Tableau 5.1. Analyses sur le moût

Année	TAV estimé (% vol)	Sucres (g.L ⁻¹)	AT (g.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄)	pH	Azote assimilable (mg.L ⁻¹)	Acide malique (g.L ⁻¹)	Anthocyanes (mg.L ⁻¹)
1*	12,1	212	2,9	3,47	-	1,1	246
2	11,3	190	2,4	3,56	182	-	-
3	12	200	3,9	3,15	172	-	-

*analyses effectuées un jour avant la vendange

En deuxième année, la concentration en sucres dans le moût étant voisine de 190 g.L⁻¹ (TAV probable égal à 11,3 % vol), l'œnologue du château a décidé de chaptaliser le moût au quatrième jour jusqu'à un TAV probable de ~ 12,5 % vol (à raison de 17 g.L⁻¹ de sucre pour augmenter de 1% vol le titre alcoométrique). La même procédure a été réalisée au laboratoire.

Le pH et l'acidité totale des moûts correspondent aux valeurs courantes retrouvées dans le moût. Cependant, lors de la deuxième année, une acidité totale plus faible et un pH plus élevé rendent compte d'une vendange moins mûrie (Ribéreau-Gayon et al., 2004). L'azote assimilable (azote aminé et azote ammoniacal) est nécessaire à la croissance et à la multiplication des levures, donc au bon déroulement de la fermentation alcoolique. Le seuil de carence se trouve à 140 mgN.L^{-1} (Ough et Bell, 1980 ; Spayd et al., 1994), les moûts sont donc considérés comme non carencés.

Le tableau 5.2 donne les résultats des analyses de dénombrement des microorganismes (levures, bactéries acétiques, bactéries lactiques) réalisées suite au traitement mécanique de la vendange, sur les moûts vinifiés pour la deuxième et la troisième année.

Tableau 5.2. Analyses microbiologiques sur les moûts vinifiés

Moût	année	T1	T2	E1	E2	Tchai	Echai
Levures, UFC .mL ⁻¹	2	$4,2 \times 10^3$		$4,5 \times 10^3$		$4,2 \times 10^3$	4×10^3
	3	$3,4 \times 10^3$	$4,1 \times 10^3$	3×10^3	$3,1 \times 10^3$	-	-
Bactéries acétiques, UFC mL ⁻¹	2	$3,3 \times 10^4$	$3,1 \times 10^4$	$2,2 \times 10^4$	3×10^3	6×10^3	3×10^3
	3	$1,1 \times 10^3$	$2,3 \times 10^3$	$2,2 \times 10^3$	$1,3 \times 10^3$	-	-
Bactéries lactiques, UFC mL ⁻¹	2	$8,68 \times 10^3$	$9,68 \times 10^3$	$1,92 \times 10^3$	$3,72 \times 10^3$	$1,03 \times 10^4$	$1,13 \times 10^4$
	3	$4,6 \times 10^2$	$3,7 \times 10^2$	$6,2 \times 10^2$	$3,9 \times 10^2$	-	-

La population levurienne est de l'ordre de 10^3 UFC.mL^{-1} . C'est un résultat normal car le moût n'a pas été encore inoculé par des levures sélectionnées pour le départ en fermentation alcoolique ; ces valeurs correspondent aux levures indigènes (Parish et al., 1985). Pour un départ en fermentation alcoolique, il est nécessaire d'avoir une population levurienne autour de 10^6 UFC.mL^{-1} (Lafon-Lafourcade, 1983), ce qui est obtenu après levurage (ici, à raison de 15 g.hL^{-1} de *Saccharomyces cerevisiae*). Pendant les premiers jours de la fermentation alcoolique, cette valeur augmente jusqu'à 10^7 - 10^8 UFC.mL^{-1} grâce à la phase de croissance des levures, puis la population levurienne diminue en fin de fermentation (Lafon-Lafourcade, 1983 ; Heard et al., 1988). La quantité de bactéries acétiques présente dans le moût peut varier beaucoup en fonction de l'état sanitaire de la vendange. Le niveau de la population est faible, de l'ordre de 10^2 - 10^3 UFC.mL^{-1} si les raisins sont sains et peut atteindre 10^6 UFC.mL^{-1} si les raisins sont très abimés (Sponholz, 1993). La population retrouvée dans les moûts de l'étude

est de l'ordre de 10^3 UFC.mL⁻¹, ce qui correspond à une qualité microbiologique correcte des raisins. En deuxième année, des valeurs plus élevées sont observées pour les témoins et un échantillon essai au laboratoire. Quant à la présence d'une population de bactéries lactiques dans le moût, elle peut être très variable ; cependant leur quantité est voisine de 10^3 UFC.mL⁻¹ (Lafon-Lafourcade, 1983), ce qui correspond aux moûts de l'étude (tableau 5.2). Le niveau de population des bactéries lactiques est fonction des conditions climatiques lors des derniers jours de maturation du raisin. Une concentration en bactéries lactiques inférieure à 10^3 UFC.mL⁻¹ rend compte d'un bon état sanitaire des baies. Pendant les premiers jours de la fermentation alcoolique, les bactéries lactiques se multiplient jusqu'à une valeur de 10^4 - 10^5 UFC.mL⁻¹. Vers la fin de la fermentation alcoolique, la quantité des bactéries lactiques décroît ($\sim 10^2$ UFC.mL⁻¹) et ne se modifie plus jusqu'au déclenchement de la fermentation malolactique.

5.1.3.2. Suivi de la fermentation

- Densité et température

Pour l'expérimentation *au chai*, chaque jour, un échantillon de vin est prélevé par le robinet dégustateur afin de mesurer sa densité et sa température. La figure 5.3 montre qu'il n'y a pas de grande différence entre les cinétiques de fermentation en cuve témoin (notée T) et en cuve essai (notée E). Le jour 1 correspond au levurage. La lettre D, avant la modalité, signifie la densité et la lettre T signifie la température. La cuve essai part un peu plus rapidement en fermentation, par rapport à la cuve témoin, mais les deux fermentations se terminent le même jour. Quel que soit la cuve vinifiée, la température de fermentation se stabilise à 25°C après le 5^{ème} jour.

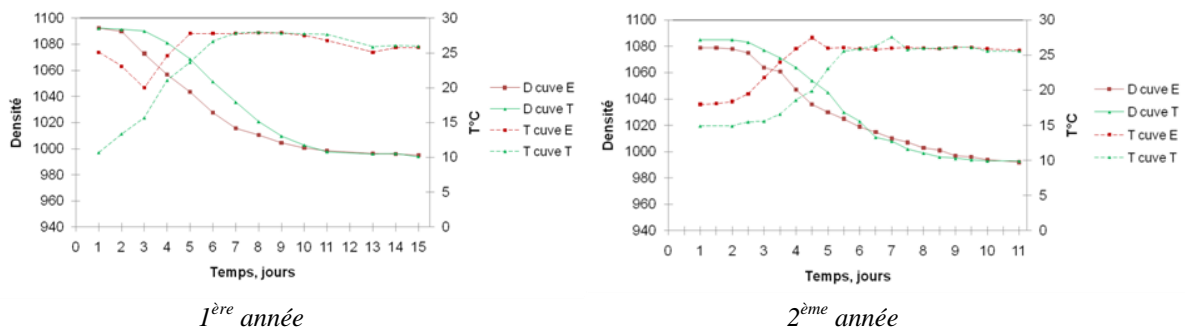


Figure 5.3. Cinétiques des fermentations réalisées *au chai*

Pour l'expérimentation au laboratoire, le suivi de la fermentation alcoolique est identique aux pratiques du chai. La figure 5.4 montre l'évolution de la densité et de la température du moût vinifié au laboratoire pendant la fermentation alcoolique sur les trois années d'expérimentation. En 2^{ème} année, au laboratoire, les cuves témoin (D cuve T1, D cuve T2) partent plus rapidement en fermentation par rapport aux cuves essai (D cuve E1, D cuve E2).

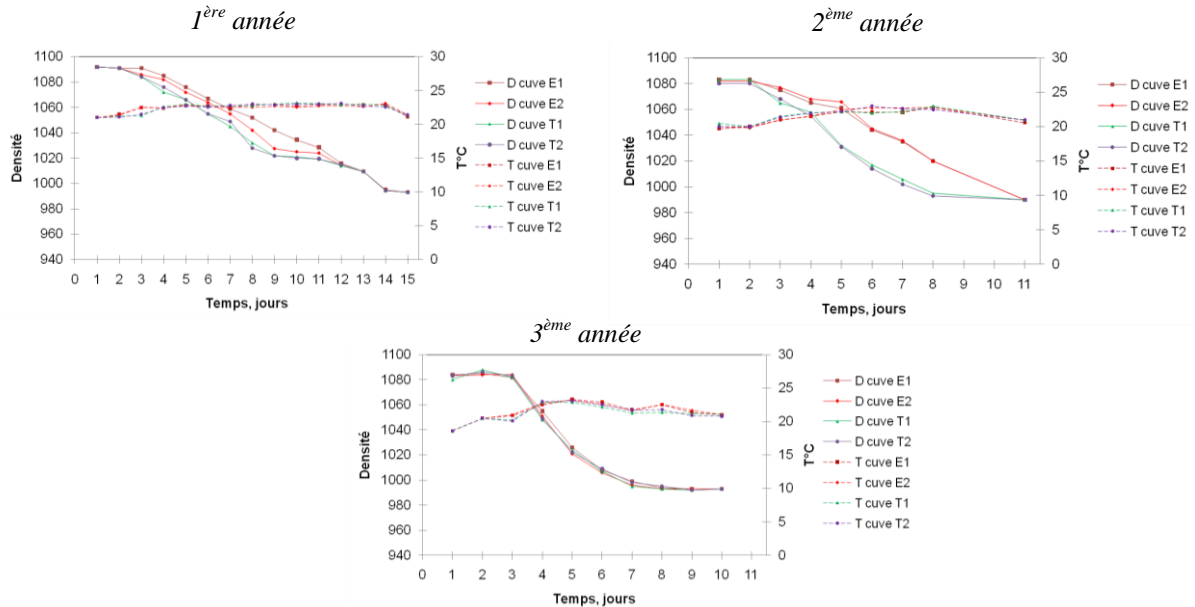


Figure 5.4. Cinétiques des fermentations réalisées *au laboratoire*

Quelle que soit l'année d'expérimentation, les cuves témoin présentent une cinétique de fermentation alcoolique identique ; la même constatation peut être faite pour les cuves essai. En début de fermentation alcoolique, le démarrage de la fermentation alcoolique semble plus difficile pour les cuves essai ; cependant, les durées de fermentation sont identiques quelle que soit la modalité étudiée. Il existe cependant un petit décalage sur la 2^{ème} année d'expérimentation où la fermentation des cuves témoin se finit un peu plus tôt (au 8^{ème} jour) comparée à celle des cuves essai (au 11^{ème} jour). Quelle que soit la cuve vinifiée, la température de fermentation est proche de 23°C tout au long de la fermentation alcoolique.

- Mesure des gaz dissous

La figure 5.5 présente les concentrations en oxygène dissous et en dioxyde de carbone dissous au cours des fermentations réalisées *au laboratoire*.

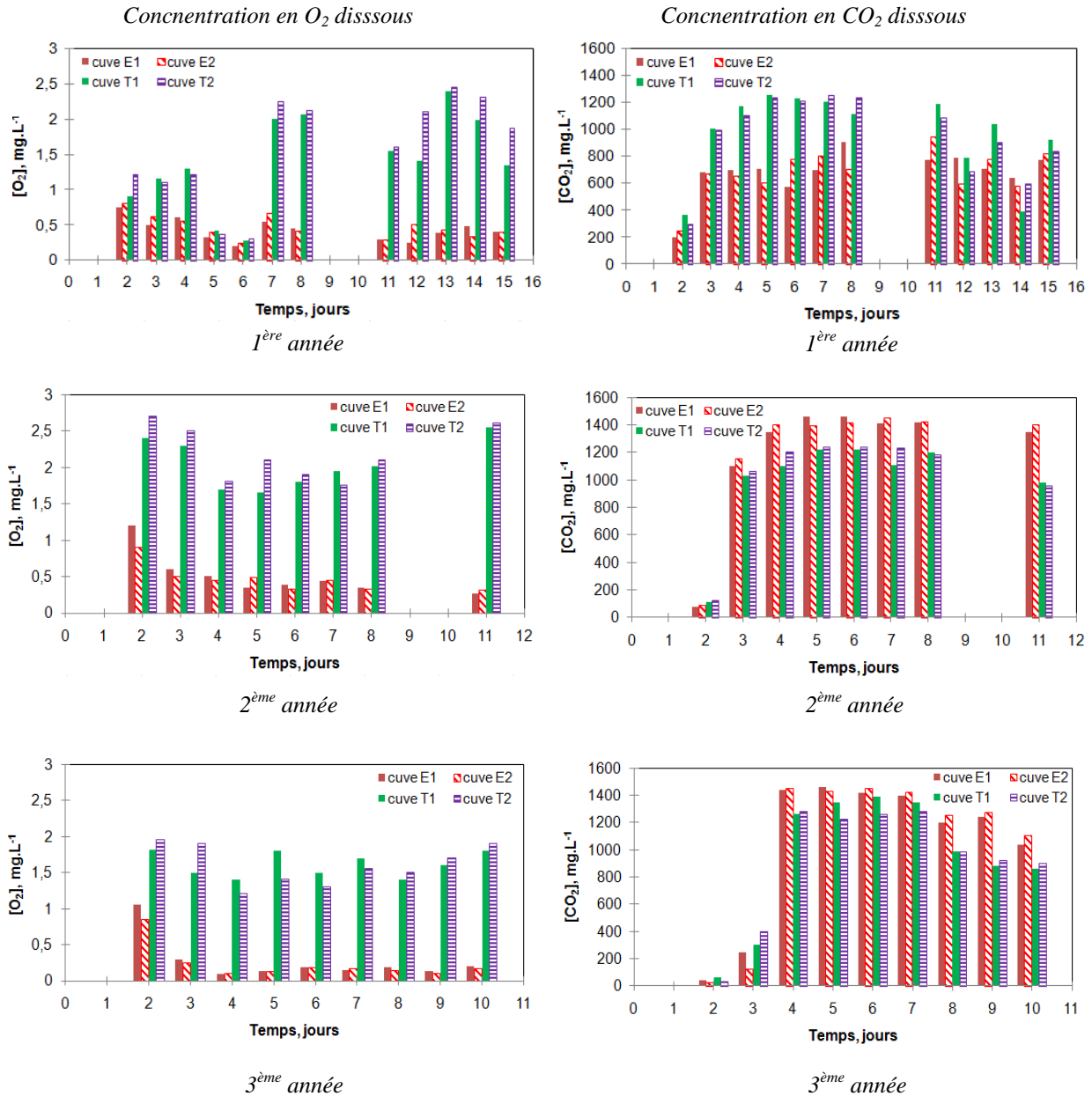


Figure 5.5. Concentrations en O_2 et en CO_2 dissous au cours de la fermentation alcoolique dans le moût, vinifié *au laboratoire* (jour 1 : levurage et apport d'oxygène)

A l'abri de l'air, pour les cuves essai (E1 et E2), les teneurs en oxygène dissous observées sont faibles 24 heures après le levurage et l'oxygénation (jour 2). Elles se situent autour de 1 $mg.L^{-1}$ (figure 5.5). Les jours suivants, les concentrations diminuent progressivement et de plus en plus lentement. Des valeurs d'oxygène dissous entre 0,15 et 0,5 $mg.L^{-1}$ sont retrouvées. Ces résultats sont en accord avec l'observation de Dubernet (1974) qui indique que la consommation d'oxygène des moûts peut être très rapide ; elle est estimée, dans la phase initiale, à une valeur supérieure à 2 $mg.L^{-1}.min^{-1}$. Au cours de la fermentation, la vitesse

de consommation de l'oxygène diminue progressivement, cette diminution dépendant de la composition du moût. Ce même auteur a estimé la vitesse de consommation d'un moût comprise entre 0,5 et 5 mg d'O₂.L⁻¹.min⁻¹ (soit 1,56.10⁻⁵ à 1,56.10⁻⁴ mole d'O₂.L⁻¹.min⁻¹). Pour les trois années étudiées, les concentrations en oxygène et leurs évolutions sont similaires pour les six cuves témoin étudiées. Cependant, Moutounet (1990) précise que les variations observées d'un moût à l'autre sont très importantes (180 à 940 μmoles d'oxygène par litre) et qu'elles seraient essentiellement corrélées avec la richesse en acides hydroxycinnamiques (AH) du cépage. Les premières mesures d'oxygène étant effectuées un jour après le levurage, il est difficile de dissocier la part de l'oxygène consommée par le moût de celle utilisée par les levures. Les levures n'étant pas dans leur phase de croissance exponentielle, il est probable qu'une grande quantité de l'oxygène apportée soit consommée directement par le moût dans les premiers instants de l'oxygénation. Par contre, pour les cuves témoin (T1 et T2), les mesures effectuées juste après les phases de remontage à l'air montrent des concentrations en oxygène dissous entre 1,5 à 2,5 mg.L⁻¹. Les remontages à l'air pour les cuves témoin vont enrichir le milieu en oxygène pendant les 4 premiers jours.

Le tableau 5.3 représente les quantités d'oxygène reçues pour les différentes modalités au laboratoire. Les quantités d'oxygène apportées aux vins sont calculées à partir des valeurs de la figure 5.5 pour les cuves témoin en effectuant l'hypothèse que la concentration résiduelle en oxygène est négligeable d'un jour sur l'autre. Ceci signifie que tout l'oxygène apporté par les remontages aérés et le délestage est consommé sur une journée. Dans le cas des cuves essai, la quantité d'oxygène totale apportée en début de fermentation est de 15 mg.L⁻¹.

Tableau 5.3. Quantités d'oxygène (mg.L⁻¹) apportées aux cuves témoin et aux cuves essai, au laboratoire

Année	T1	T2	E1 et E2
1	16,8	18,8	15
2	16,4	17,5	
3	14,5	14,4	

Ces résultats montrent que pendant la première et la deuxième année d'étude, dans les cuves témoin, un peu plus d'oxygène a été apporté par rapport aux cuves essai (entre 1,4 et 3,8

mg.L⁻¹). Lors de la troisième année, les quantités d'oxygène apportées sont similaires (0,5-0,6 mg.L⁻¹ de moins dans les cuves témoin).

La fermentation alcoolique produit du dioxyde de carbone à partir des sucres en quantité pondérale presque égale à celle de l'alcool, soit 46 à 47 % de la quantité de sucres mis en œuvre (Bely et al., 1990). En début de fermentation, des concentrations en CO₂ dissous d'environ 100 mg.L⁻¹ sont observées (figure 5.5). Au cours de la fermentation, elles augmentent jusqu'à des valeurs proches de la saturation. Pour la première année, contrairement aux deux autres années, pour les cuves témoin, une plus forte concentration de CO₂ dissous est observée pendant les premiers jours de fermentation (~1200 mg.L⁻¹), par rapport aux cuves essai (~800 mg.L⁻¹). La valeur de 800 mg.L⁻¹ est difficilement explicable ; il est possible que le système de remontage utilisé ait provoqué une désorption partielle du CO₂. Les années suivantes, une meilleure maîtrise de ces remontages inertés a permis d'éviter ce problème. Les modalités essai (E1, E2) montrent des concentrations plus élevées en CO₂ les deuxième et troisième années par rapport aux modalités témoin. Ceci est expliqué par le fait que les cuves témoin sont remontées à l'air, contrairement aux cuves essai, permettant ainsi au dioxyde de carbone de désorber lors de ces remontages. Pendant la deuxième année d'expérimentation, le dioxyde de carbone dissous est mesuré au chai, au cours de la fermentation alcoolique, pour la cuve essai (figure 5.6). Les valeurs retrouvées au départ de la fermentation sont de 120 mg.L⁻¹, et à partir du troisième jour, la valeur atteint 1110 mg.L⁻¹. Vers la fin de la fermentation, quand les levures deviennent moins actives, la concentration en CO₂ dissous redescend à une valeur d'environ 700 mg.L⁻¹. Les valeurs observées sont légèrement plus faibles que celles mesurées lors de l'expérimentation, dans les mêmes conditions, au laboratoire.

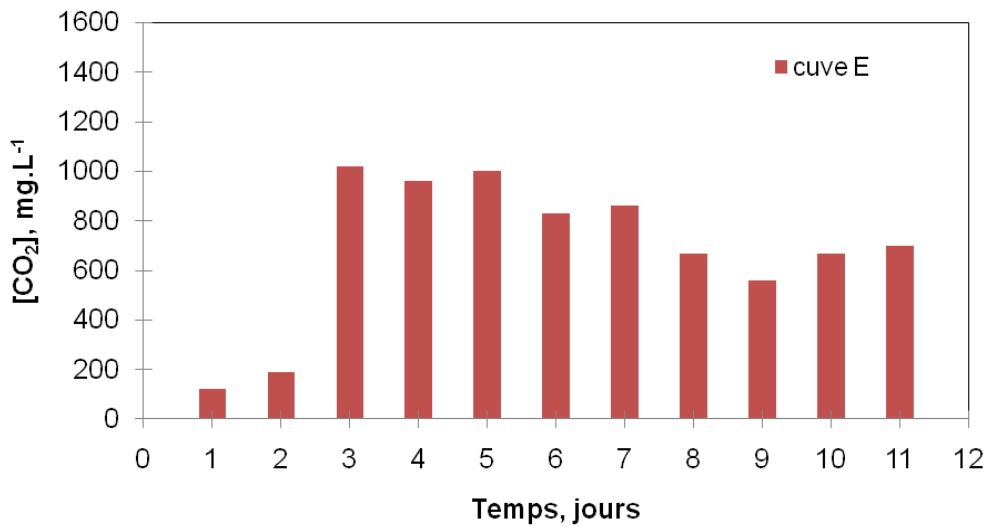


Figure 5.6. Concentrations en CO₂ dissous dans le vin au cours de la fermentation alcoolique, cuve essai au chai

Les figures 5.7 et 5.8 représentent la relation entre la concentration en oxygène dissous et en dioxyde carbone dissous, respectivement pour les expérimentations témoin et pour les expérimentations essai vinifiées au laboratoire.

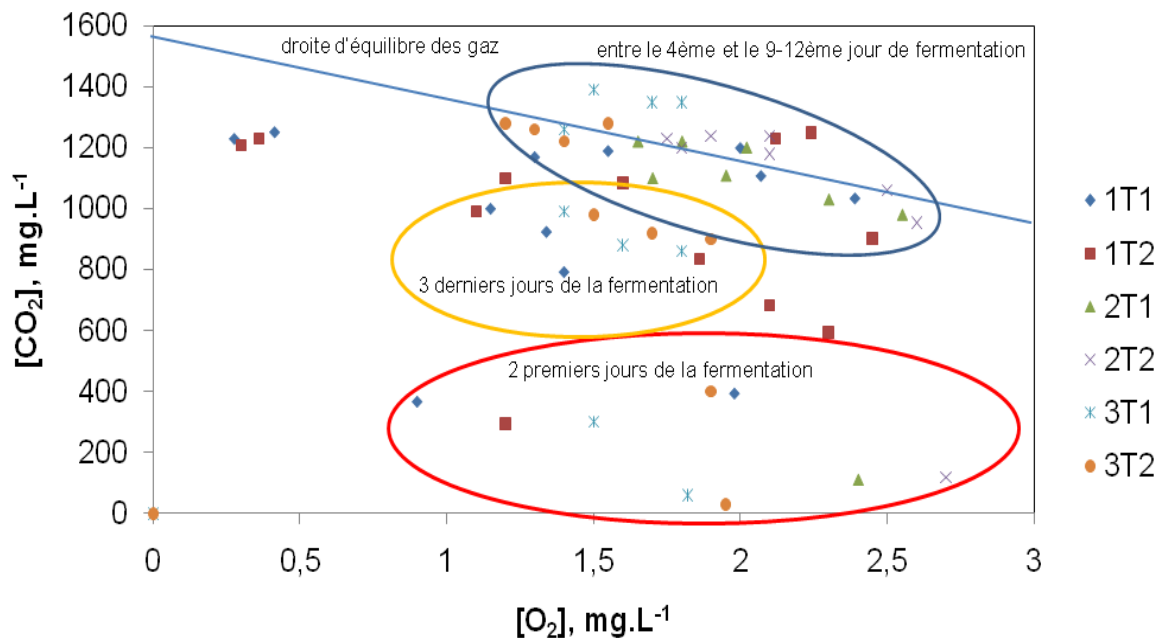


Figure 5.7. Relation entre la concentration en O₂ et en CO₂ dissous pour les expérimentations témoin vinifiées au laboratoire sur les trois années

La figure 5.7 permet de constater qu'il n'y a pas de différence significative entre les trois années. Par ailleurs, tout au long de la fermentation, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 1 et 2,7 mg.L⁻¹. Par contre, trois zones peuvent être identifiées par rapport aux concentrations en CO₂. Les points correspondant aux deux premiers jours de fermentation sont regroupés autour de valeurs en CO₂ comprises entre 30 et 400 mg.L⁻¹. Lors des trois derniers jours de la fermentation, les concentrations en CO₂ sont comprises entre 800 et 1100 mg.L⁻¹. Les points intermédiaires, correspondant au moment où la fermentation est maximale, forment un nuage de points autour de la droite d'équilibre du dioxyde de carbone dissous en fonction de l'oxygène dissous (droite d'équilibre des gaz, chapitre 3.3: Concentrations à saturation de l'oxygène et du dioxyde de carbone - Les points d'équilibre). Ainsi, pendant cette phase de fermentation, les concentrations en dioxyde de carbone dissous et en oxygène dissous sont dépendantes l'une de l'autre. Ce résultat est intéressant car avec une seule mesure (CO₂ ou O₂), il serait possible de déterminer l'autre concentration pendant la fermentation alcoolique lors d'une pratique traditionnelle. Ces observations confirment que les remontages aérés et/ou délestages, effectués en pleine fermentation, ne permettent pas de dissoudre ce qui est désiré en oxygène mais seulement la concentration en oxygène en équilibre avec celle de dioxyde de carbone présent dans le moût en fermentation. Ainsi, sur un moût en fermentation considéré comme réduit, il est nécessaire de maîtriser la désaturation partielle en CO₂ pour apporter la concentration recherchée en oxygène.

Les résultats sont très différents dans le cas des cuves essai de micro-oxygénation (figure 5.8). Seuls ceux correspondant aux deux premiers jours de fermentation sont similaires, pour les trois années d'expérimentation, aux résultats trouvés sur les cuves témoin ; cependant, les concentrations observées sont plus faibles : entre 0,2 et 1,2 mg.L⁻¹ d'oxygène dissous pour des concentrations en CO₂ comprises entre 10 et 250 mg.L⁻¹.

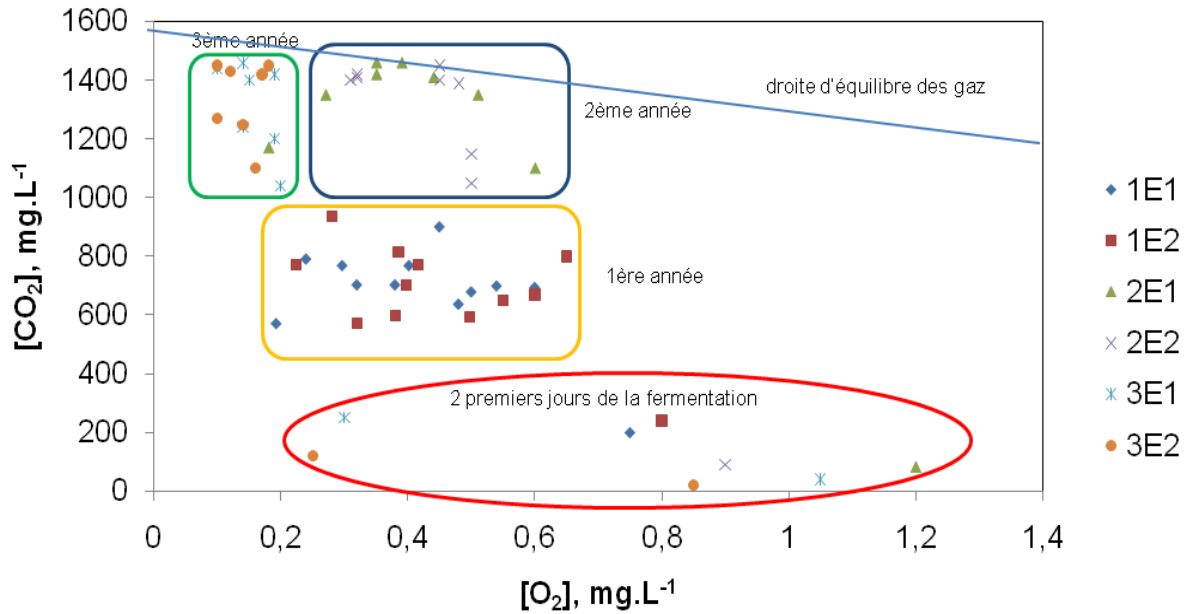


Figure 5.8. Relation entre la concentration en O_2 et en CO_2 dissous pour les expérimentations essayées au laboratoire sur les trois années

Les autres points peuvent être regroupés par année. Ainsi, pour la première année, les concentrations respectives en oxygène et en dioxyde de carbone sont de 0,2-0,65 $mg.L^{-1}$ et 560-950 $mg.L^{-1}$. Pour les deux autres années, les concentrations en CO_2 sont plus élevées entre 1000 et 1500 $mg.L^{-1}$ mais les valeurs d'oxygène dissous sont différentes : 0,25 à 0,6 $mg.L^{-1}$ pour la deuxième année et 0,05-0,2 $mg.L^{-1}$ pour la troisième année. Tous les points se situent au-dessous de la droite d'équilibre des deux gaz. Ce phénomène est dû au fait qu'il n'y a qu'un apport d'oxygène ponctuel de 15 $mg.L^{-1}$ au départ de la fermentation alcoolique dans les modalités essayées. Aucune autre entrée d'oxygène n'est réalisée au cours de la fermentation contrairement aux modalités témoin où les remontages aérés et délestages apportent de l'oxygène au cours de la fermentation.

Ces résultats expérimentaux corroborent ceux obtenus lors de l'étude théorique sur le transfert d'oxygène en présence de dioxyde de carbone (chapitre 3, paragraphe 3.2) où il a été montré que le rendement de transfert de l'oxygène, lorsque le CO_2 est à saturation, n'est que de 9% (Devatine et al, 2007).

5.1.3.3. En fin de fermentation

Le tableau 5.4 répertorie les analyses classiques effectuées sur les deux modalités vinifiées au chai (T et E) et au laboratoire (TA et EA) en fin de fermentation alcoolique. Pour

l'expérimentation au laboratoire, les analyses physico-chimiques des deux cuves témoin et des deux cuves essai étant similaires, un assemblage a été effectué (T1+T2=TA, E1+E2=EA).

Tableau 5.4. Analyses classiques des vins T, E (chai) et TA, EA (laboratoire)

	Année	Vinifiés au chai		Vinifiés au laboratoire	
		T	E	TA	EA
TAV, % vol	1	13,1	13,0	12,4	12,4
	2	12,0	12,1	12,6	12,7
	3			12-11,8	11,6-11,5
pH	1	3,5	3,5	3,3	3,4
	2	3,7	3,6	3,8	3,8
	3	-	-	3,48-3,48	3,52-3,50
Acidité totale : H ₂ SO ₄ , g.L ⁻¹	1	4,3	4,3	4,2	4,0
	2	2,7	2,8	2,7	2,6
	3	-	-	4,2-4,2	3,9-3,9
Acidité volatile acide acétique, g.L ⁻¹	1	0,40	0,50	0,30	0,35
	2	0,30	0,28	0,34	0,37
	3	-	-	0,19-0,19	0,15-0,15
Sucres (par Fehling) g.L ⁻¹	1	<2	<2	<2	<2
	2	<2	<2	<2	<2
	3	-	-	<2	<2

Aucune différence significative n'est observée entre les vins témoin et essai vinifiés au laboratoire ; il en est de même pour ceux vinifiés au chai, ce qui est en accord avec les suivis de fermentation. Il faut remarquer une acidité totale faible, un pH élevé et une acidité volatile plus importante la deuxième année d'expérimentation. Une acidité totale faible et un pH élevé rend compte d'une vendange non arrivée à maturité optimale, ce qui explique la chaptalisation du moût. L'acidité volatile élevée peut s'expliquer par une population de bactéries acétiques plus importante (environ 10⁴ UFC.mL⁻¹) sur les moûts (tableau 5.2).

Les analyses portant essentiellement sur les dosages des tanins et des anthocyanes ainsi que sur les indices de couleur et la caractérisation des tanins sont présentées dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5. Composés phénoliques pour les vins T, E. (château) et TA, EA (laboratoire)

Paramètre	Année	Vinifiés au chai		Vinifiés au laboratoire	
		T	E	TA	EA
IC	1	1,08	1,09	0,61	0,79
	2	1,47	1,35	1,04	0,94
	3	-	-	1,29-1,26	1,11-1,08
IC'	1	1,17	1,17	0,67	0,79
	2	1,78	1,65	1,27	1,18
	3	-	-	1,42-1,37	1,20-1,17
Teinte	1	0,53	0,48	0,52	0,42
	2	0,74	0,81	0,90	0,89
	3	-	-	0,46-0,45	0,40-0,40
Indice de Polyphénols Totaux	1	54	60	58	58
	2	66	65	56	54
	3	-	-	42-42	41-39
Tanins totaux, g.L ⁻¹	1	4	4	3,7	3,6
	2	2,87	2,86	2,95	2,5
	3	-	-	1,95-1,98	1,90-1,77
Anthocyanes, mg.L ⁻¹	1	660	856	747	892
	2	574	638	585	548
	3	-	-	696-680	784-729
Indices caractéristiques des tanins Indice HCl	1	15	31	24	21
	2	26	20	27	21
	3	-	-	9-10	6-4
Indice de dialyse	1	18	18	17	15
	2	22	24	24	20
	3	-	-	27-28	23-22
Indice gélatine	1	51	47	51	51
	2	45	43	45	32
	3	-	-	43-49	44-49
Indices caractéristiques de la couleur Pigments polymérisés	1	45	41	43	34
	2	66	61	64	59
	3	-	-	41-43	26-29
Indice d'ionisation	1	31	35	27	19
	2	22	18	32	24
	3	-	-	41-49	37-36

Les différences de mesure sur les intensités colorantes entre les deux modalités témoin et les deux modalités essai, vinifiées au chai ou au laboratoire, ne sont pas significatives. Par contre, les intensités colorantes des vins vinifiés au laboratoire sont plus faibles que celles mesurées sur le vin provenant du chai. Une différence de teinte, de 5 à 10 %, entre les deux modalités respectivement vinifiées au chai et au laboratoire, est aussi constatée : les modalités témoin se caractérisent par des teintes plus élevées. Sachant que plus la valeur de la teinte est importante, plus la contribution de la densité optique à 420 nm est importante, les modalités témoin semblent plus oxydées que les modalités essai car la couleur jaune ($DO=420\text{nm}$) rend compte du vieillissement du vin. En effet, le moment d'apport de l'oxygène joue un rôle sur la combinaison de l'oxygène avec les composés du vin. Dans le cas des cuves témoin, l'oxygène est introduit au cours de la fermentation alcoolique sur plusieurs jours lors des remontages quand les tanins sont davantage extraits. Les valeurs de concentrations en tanins totaux semblent similaires pour les deux modalités qu'elles soient vinifiées au chai ou au laboratoire. Les différences sur les anthocyanes pour les deux modalités semblent significatives. Pour l'expérimentation au chai et au laboratoire, les quantités d'anthocyanes sont moins importantes dans la modalité témoin (3cas/5). En effet, sous l'action de l'oxygène, une partie des anthocyanes ont été soit dégradées, soit déjà combinées aux tanins (Glories et Bondet de la Bernardie, 1990). Les vins témoin semblent donc subir un « vieillissement » plus précoce que les vins essai.

Les concentrations en tanins sont très différentes d'une année sur l'autre mais il n'y a pas de différence suivant les modalités de l'expérimentation. La première année R année de forte concentration en tanins-, pour l'expérimentation au chai, les différences observées au niveau des indices HCl entre les deux modalités sont significatives. En effet, sous l'action de l'oxygène, les tanins oligomères semblent précipiter, ce qui se caractérise par une diminution de l'indice HCl. Ce phénomène est présent dans la modalité témoin qui a dissous de l'oxygène jusqu'au 8^{ème} jour (délestage) ; ce qui peut expliquer une baisse de l'indice HCl de 50 % par rapport à la modalité essai. Par contre, pour l'expérimentation effectuée au laboratoire, les différences de ces indices entre les deux modalités ne sont pas significatives. En deuxième et troisième année d'expérimentation, l'indice d'HCl montre qu'il a plus de tanins polymérisés dans les cuves témoin, au laboratoire et au chai. L'indice de gélatine semble similaire quelles que soient les modalités. Il en est de même pour l'indice de dialyse bien qu'il semble légèrement plus faible sur les trois années pour les modalités essai au laboratoire. Il y aurait ainsi plus de pigments encombrants dans le vin témoin que dans le vin essai.

L'indice d'ionisation caractérise l'éclat du vin, plus cet indice est important, plus le vieillissement du vin semble précoce. L'expérimentation effectuée au laboratoire montre un écart de 30% entre les indices d'ionisation du vin témoin et du vin essai, les valeurs étant plus importantes pour les vins témoin. Cette tendance n'est pas retrouvée pour l'expérimentation effectuée au chai où les valeurs sont semblables. Les pigments polymérisés semblent être moins importants dans les modalités essai que dans les modalités témoin bien que les valeurs soient généralement relativement proches.

Ces analyses chimiques ont été complétées par des mesures de la dimension des particules dans les vins.

5.1.3.4. Dimension des particules du vin

Les mesures de dimensions des molécules et particules dans le vin, pour la première et la deuxième année de vinification, sont effectuées avec un Nanozétasizer (Malvern Instruments) qui permet de déterminer des dimensions entre 0,6 nm et 0,6 µm. La figure 5.9 représente des résultats de répétabilité sur 6 échantillons de vin provenant de la modalité essai vinifiée au laboratoire lors de la première année.

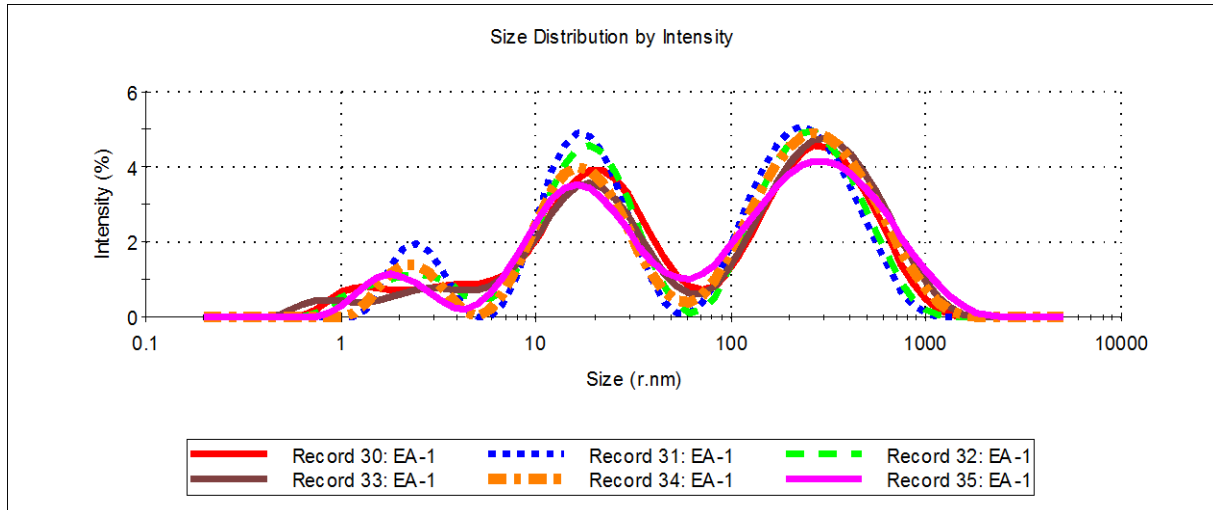


Figure 5.9. Distribution de dimensions de particules dans les échantillons essai en fin de fermentation alcoolique (première année de vinification) - tests de répétabilité

Trois populations sont identifiées : autour de 2,5 nm, de 15 nm et de 250 nm de rayon. Ces populations sont exprimées en pourcentage d'intensité. La fluctuation d'intensité dépend du mouvement brownien et est corrélée à la taille des éléments mesurés.

La figure 5.10 exprimée en pourcentage volumique permet de comparer les vins essai et les vins témoin en fin de fermentation alcoolique lors des deux années d'expérimentation.

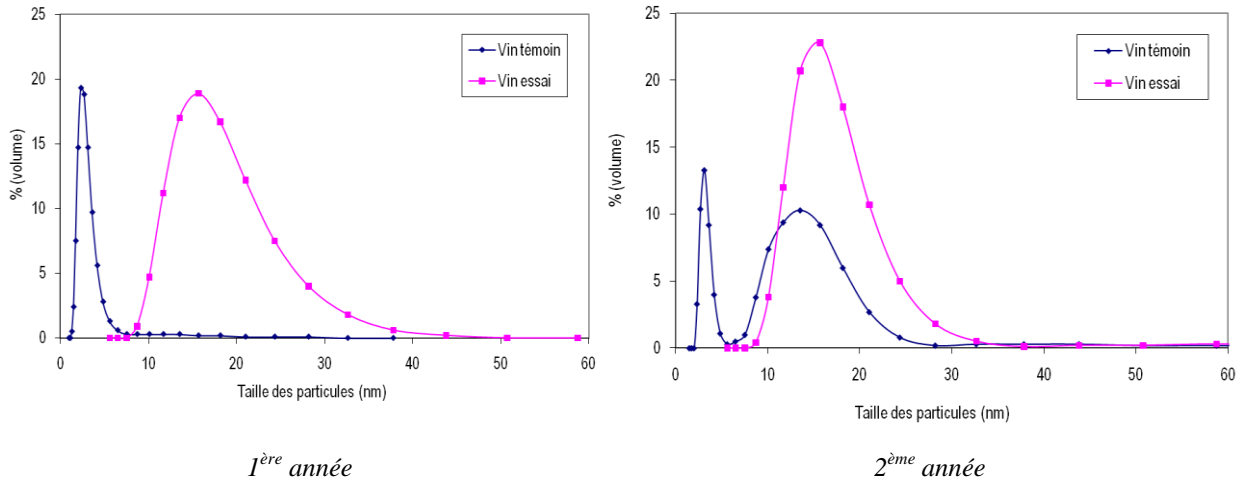


Figure 5.10. Distribution des dimensions de molécules dans les vins témoin et essai en fin de fermentation alcoolique (1^{ère} et 2^{ème} année)

Les mesures de distributions de taille dans les vins montrent, pour les deux années de vinification, une différence entre les modalités témoin et les modalités essai. Deux pics sont mis en évidence : le premier à environ 2,5 nm et le deuxième à 15 nm. Les vins témoin ont des particules plus petites que les vins essai. Le vin témoin de la première année a un seul pic à 2,5 nm alors que les particules du vin essai sont autour de 15 nm. Ceci montrerait que la micro-oxygénation par l'apport d'oxygène aux levures en une seule injection provoquerait l'extraction de composés ou/et des phénomènes réactionnels différents par rapport à la vinification traditionnelle pour une même quantité d'oxygène introduite. L'essai a reçu plus d'oxygène en début de fermentation alcoolique (15 mg.L⁻¹) par rapport au témoin (~2,0-2,5 mg.L⁻¹). Ce résultat se reproduit la deuxième année avec une nuance puisque, sur le vin témoin, le deuxième pic à 15 nm apparaît déjà. Ces résultats sont très intéressants car ils montrent que cet équipement pourrait être d'une aide précieuse dans la compréhension des mécanismes réactionnels dans le vin en fonction des conditions environnementales.

A partir de la connaissance de quelques coefficients de diffusion de molécules et macromolécules du vin, il est possible de déterminer leur rayon hydrodynamique (R_H). Il s'obtient par le calcul selon la relation de Stokes-Einstein, donnée ci-dessous, après mesure du coefficient de diffusion translationnel par diffusion dynamique de la lumière :

$$D = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{6\pi\mu R_H}$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue, f le coefficient de friction pour une sphère dans un milieu liquide, μ la viscosité dynamique du solvant, D le coefficient de diffusion.

Le rayon hydrodynamique correspond au rayon de la molécule en prenant en compte à la fois sa forme et sa couche d'hydratation. Bien que peu de données existent dans la littérature, certains coefficients de diffusion de composés du vin peuvent en être extraits : ainsi, le coefficient de diffusion des anthocyanes libres serait de 4,62 à $6,11 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 20°C (Ben Amor et al, 2009), de 1,2 à $25 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en fonction de divers paramètres (Cacace et Mazza, 2003). Celui des polyphénols du vin varierait de 0,1 à $0,76 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en solution hydroalcoolique (Sanchez et al, 2008). En dehors de la température, les coefficients de diffusion dépendent essentiellement du degré de polymérisation, de la concentration et de la présence d'autres composés. Ils diminuent lorsque les valeurs de ces paramètres augmentent (Simon, 2003). La viscosité d'un vin rouge sec avec un TAV de 12 %vol à 20°C est d'environ $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (Yanniotis et al, 2007).

A 20°C, en considérant une valeur de diffusivité de $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les anthocyanes, le rayon hydrodynamique calculé est d'environ 2,5 nm pour les anthocyanes libres et compris entre 16 et 126 nm pour les polyphénols dans le vin. Il est ainsi envisageable de penser que le pic observé à 2,5 nm correspond en partie aux anthocyanes libres et que le pic à 15 nm soit représentatif des complexes formés dans le vin dont les complexes tanins-anthocyanes. Les grosses particules observées (entre 100 et 800 nm) sont certainement des colloïdes et/ou des bactéries.

5.1.3.5. Analyses microbiologiques

Les résultats des dénombrements de microorganismes en fin de fermentation alcoolique sont présentés dans le tableau 5.6. Aucune différence significative n'est observée suivant les modalités. Les populations de levures sont entre $10^4 \text{ UFC} \cdot \text{mL}^{-1}$ et $10^6 \text{ UFC} \cdot \text{mL}^{-1}$; ce qui correspond à des valeurs normales en fin de fermentation alcoolique. Les bactéries acétiques sont inférieures à $10^6 \text{ UFC} \cdot \text{mL}^{-1}$ montrant que le vin n'a pas dû subir de déviation liée aux bactéries acétiques. Par contre, en deuxième année, dans le cas des bactéries lactiques, la population est un peu faible (10^1 - $10^2 \text{ UFC} \cdot \text{mL}^{-1}$) pour un déclenchement rapide en fermentation malolactique.

Tableau 5.6. Analyses microbiologiques sur le vin

Vin	Année	T1	T2	E1	E2	Tch	Ech
Levures, UFC.mL ⁻¹	2	4,96×10 ⁶	2,64×10 ⁶	4,46×10 ⁵	2,7×10 ⁵	1,12×10 ⁶	1,0×10 ⁶
	3	8,2x10 ⁴	1,1x10 ⁵	8,4x10 ⁴	8,2x10 ⁴	-	-
Bactéries acétiques, UFC.mL ⁻¹	2	2,7×10 ²	<1	8,0×10 ²	1,6×10 ²	<1	<1
	3	1,9x10 ¹	2,1x10 ¹	1,1x10 ¹	1,3x10 ¹	-	-
Bactéries lactiques, UFC.mL ⁻¹	2	2,0×10 ¹	1,0×10 ¹	2,8×10 ²	8,0×10 ¹	2,0×10 ¹	2,0×10 ¹
	3	6x10 ³	3,2x10 ³	3,3x10 ³	4,6x10 ³	-	-

5.1.3.6. Suivi par dégustation

La dégustation est utilisée pour suivre la fermentation alcoolique. Elle a permis de piloter les phases de remontage et leur durée, et d'apprécier les qualités organoleptiques des vins. La dégustation débute le lendemain du levurage et se poursuit quotidiennement jusqu'à la décision d'arrêter le remontage sur les cuves. Ainsi, au chai et au laboratoire, ce suivi a montré que le vin essai était toujours plus expressif au nez que le vin témoin, plus fruité avec un parfum de fruit rouge, très mûr ; le vin témoin paraît plus gras et plus rond par rapport au vin essai. En fin de fermentation alcoolique, pour apprécier les qualités organoleptiques des différentes modalités, une dégustation est effectuée. La figure 5.11a représente les résultats des dégustations sur les modalités essai et témoin, et sur l'assemblage des deux vins. Cette dégustation a été réalisée sur les modalités du chai, lors de la deuxième année d'étude, avec la participation de douze personnes. Des différences significatives sont observées entre le vin témoin et le vin essai. Le vin essai a un caractère plus fruité, un nez réduit avec des notes de bourgeon de cassis ; ses tanins sont ressentis en bouche moins fins et plus durs que ceux du vin témoin. Le vin témoin est beaucoup moins intense au nez que l'essai mais en bouche il est assez rond et le fruité est retrouvé. Par rapport à l'ordre de préférence, le vin essai est classé premier, suivi de l'assemblage (vin essai + vin témoin) et enfin du vin témoin.

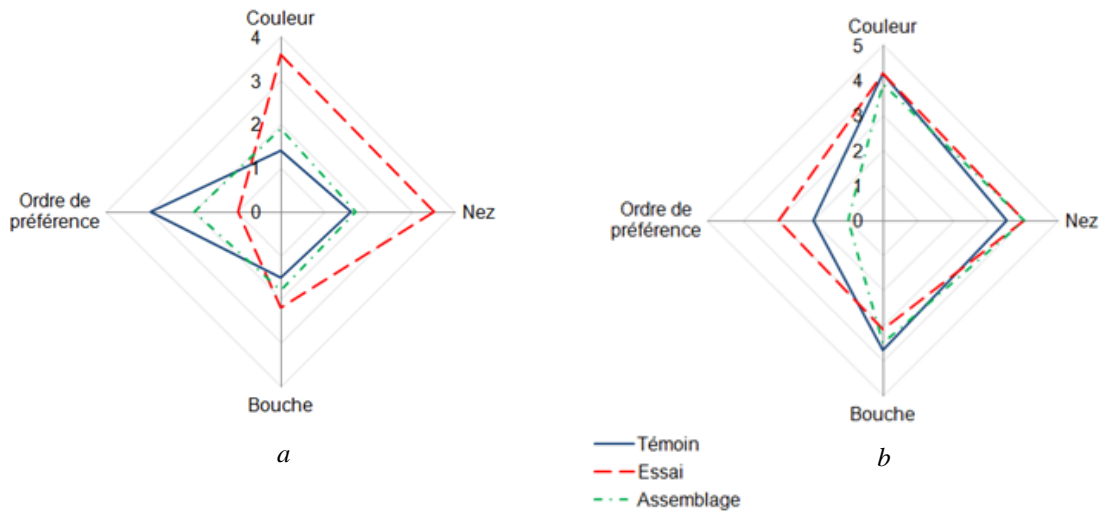


Figure 5.11. Analyses organoleptiques des vins vinifiés au chai
 a Ré en fin de fermentation ; b Ré après six mois d'élevage

Au cours de la deuxième année, un suivi de l'essai a permis d'estimer l'évolution des vins dans le temps. Ainsi au chai, une barrique de chaque modalité vinifiée au chai (témoin, essai et assemblage) a été gardée pendant six mois. Après six mois d'élevage (figure 5.11b), une dégustation avec dix participants est effectuée. Les différences entre les vins étaient déjà moins significatives, par rapport à la fin de fermentation. Dans ce cas là, le vin d'assemblage a été la modalité préférée.

5.1.4. CONCLUSIONS

Cette étude a permis la comparaison de deux vinifications : traditionnelle (apport d'oxygène lors des remontages aérés) et essai (apport maîtrisé d'oxygène) à deux échelles : au laboratoire en micro-vinification et au chai. La micro-vinification au laboratoire a été parfaitement contrôlée. Des analyses journalières et des mesures de gaz dissous ont été réalisées. Au chai, il a fallu tenir compte des exigences de fonctionnement d'une propriété vinicole.

Les cinétiques des fermentations alcooliques sont similaires pour les deux modalités étudiées et les fermentations alcooliques se sont déroulées dans de bonnes conditions. Les mesures de gaz dissous (oxygène et dioxyde de carbone) en fin de remontage ont montré que les concentrations en CO₂ dissous sont plus importantes pour la modalité essai par rapport à la modalité témoin. En effet, lors des remontages aérés des cuves témoin, le dioxyde de carbone

peut désorber. L'oxygène apporté en début de fermentation alcoolique sur la modalité essai (15 mg.L^{-1}) est rapidement consommé et ainsi dès le deuxième jour, de faibles valeurs d' O_2 sont observées (autour de 1 mg.L^{-1}). Par la suite, ces concentrations vont diminuer progressivement. Dans le cas de la modalité témoin, les remontages apportent des quantités d'oxygène autour de $1,5\text{-}2 \text{ mg.L}^{-1}$ en fonction du stade de la fermentation. Ainsi, dans les premiers jours et dans les derniers jours de fermentation (quand la cinétique est ralentie), la concentration en dioxyde de carbone dissous est réduite ($\sim 800\text{-}1000 \text{ mg.L}^{-1}$), permettant à l'oxygène de se dissoudre davantage dans le milieu. La concentration en dioxyde de carbone est moins importante lors des premiers jours de fermentation alcoolique ($100\text{-}300 \text{ mg.L}^{-1}$) et elle augmente vers des valeurs de saturation ($\sim 1200\text{-}1400 \text{ mg.L}^{-1}$) avec le début de la phase de croissance des levures.

Il est plus simple de maîtriser et de quantifier la dose d'oxygène à apporter au vin lors de la fermentation avec micro-oxygénation (cuves essai) en début de fermentation par rapport à la fermentation traditionnelle (cuves témoin). Les remontage/pigeages apportent des quantités d'oxygène variables en fonction du stade de la fermentation. Le facteur qui conditionne la quantité d'oxygène qui sera dissoute est la concentration en dioxyde de carbone dans le vin.

Il existe une relation entre la concentration d'oxygène dissous dans le vin lors de la phase de remontage/pigeage et la concentration en dioxyde de carbone dans le vin. La dissolution d'oxygène est fonction de la quantité de dioxyde de carbone dans le vin. Ainsi, au début de la fermentation et vers la fin de la fermentation, lors du développement moins important des levures, l'oxygène se dissout plus facilement en raison de faibles concentrations en CO_2 . Par contre, dans la phase de croissance maximale des levures, la concentration en oxygène qui peut être dissoute dans le vin est directement fonction de celle en dioxyde de carbone dissous. Elle se situe sur la droite d'équilibre des concentrations à saturation des deux gaz respectifs.

La quantité d'oxygène pour les modalités micro-oxygénées (15 mg.L^{-1}) a été apportée en début de fermentation. Par contre, pour les vinifications traditionnelles, l'apport d'oxygène a été réparti sur toute la durée de la fermentation ($1,5$ à $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ par remontage/pigeage). Ainsi, dans le cas des cuves micro-oxygénées, il est possible de considérer que l'oxygène n'a pas été consommé principalement par les levures, car les levures n'étaient pas encore en phase de croissance, mais par les moûts. Quelques mg.L^{-1} d'oxygène seraient suffisants pour la croissance des levures. La mesure des dimensions de particules par le Nanozétasizer montre que les molécules du vin final n'ont pas les mêmes dimensions suivant la méthode de vinification utilisée.

Concernant les analyses classiques sur les vins, il n'y a pas de différences significatives ni entre les vins témoin et essai vinifiés au laboratoire, ni entre ceux vinifiés au chai, ce qui est en accord avec les suivis de fermentation. Il semblerait que d'après les analyses de composés phénoliques sur les vins, le vin témoin soit un peu plus évolué que la modalité essai. L'oxygène apporté au cours de la fermentation alcoolique aux cuves témoin, quand les tanins sont en partie extraits, peut d'une part provoquer une oxydation non souhaitée de certains composés du vin et d'autre part participer aux condensations anthocyanes-tanins. D'un point de vue sensoriel, des différences entre les deux modalités étudiées sont observées. Il semble que l'apport ponctuel d'oxygène en début de la fermentation, par la micro-oxygénation, sur le vin essai ait permis de garder le fruité du vin mais avec des tanins moins souples que sur le vin témoin. Par contre, l'apport journalier d'oxygène lors des remontages aérés a tendance à faire ressortir le fruité du vin, mais avec des tanins assouplis. Le vin essai a été préféré en fin de la fermentation alcoolique. L'assemblage de ces deux vins (vin essai + vin témoin) semble un bon compromis car il se révèle très qualitatif et préféré après six mois d'élevage.

CHAPITRE 5

MICRO-OXYGENATION A DIFFERENTES ETAPES DE L'ELABORATION DU VIN

PARTIE 2.

RESUME.....	179
5.2. SIMULATION DE LA TECHNIQUE D'ELEVAGE EN BARRIQUE PAR LA MICRO-OXYGENATION DU VIN COUPLEE A L'AJOUT DE BOIS	180
5.2.1. INTRODUCTION.....	180
5.2.1.1. Bilan de l'apport de l'oxygène dans la barrique	180
5.2.1.2. Incidence du bois sur la qualité du vin.....	180
5.2.1.3. Législation pour l'emploi des copeaux de bois en œnologie	185
5.2.1.4. Objectif de l'étude.....	185
5.2.2. MATERIELS ET METHODES	186
5.2.2.1. Vin employé.....	186
5.2.2.2. Equipement de micro-oxygénation	186
5.2.2.3. Copeaux de bois	187
5.2.2.4. Caractérisation de la surface spécifique des copeaux	188
5.2.2.5. Déroulement de l'étude	190
5.2.2.6. Analyses	192
5.2.3. RESULTATS ET DISCUSSION	194
5.2.3.1. Oxygène incorporé aux modalités.....	194
5.2.3.2. Caractérisation de la surface spécifique des copeaux	195
5.2.3.3. Analyses	196
5.2.3.4. Considérations économiques.....	217
5.2.4. CONCLUSIONS.....	220

RESUME

La technique de micro-oxygénation est une technique assez répandue dans le domaine de l'œnologie à différentes phases de l'élaboration d'un vin. Dans le cadre de cette étude, nous avons étudié l'apport d'oxygène, lors de l'élevage du vin, couplé à l'ajout de copeaux de bois. Ainsi, six modalités différentes ont été suivies : une modalité d'élevage du vin dans une cuve avec apport d'oxygène, par la technique de micro-oxygénation, et sans apport de bois, une modalité d'élevage traditionnelle de vin dans une barrique et quatre autres modalités d'élevage en cuves avec apport d'oxygène, par la technique de micro-oxygénation, et ajout de copeaux de bois. Par rapport à l'oxygène apporté lors de cette étude, la modalité barrique a reçu plus d'oxygène ($11,29 \text{ mg.L}^{-1}$) par rapport aux cinq autres modalités ($\sim 9 \text{ mg.L}^{-1}$). Cela est dû au fait que dans la modalité barrique, lors du remplissage, $2,57 \text{ mg.L}^{-1}$ d'oxygène ont été dissous, quantités relativement importantes en comparaison avec les autres modalités ($0,24\text{-}0,49 \text{ mg.L}^{-1}$). En ce qui concerne les chips, des quantités couramment employées dans le chai ont été rajoutées et ainsi, après la détermination des surfaces de contact bois/vin, il a été remarqué que la modalité barrique a une surface de contact plus grande (91 cm.L^{-1}) par rapport aux autres modalités boisées. Les chips ont la surface de contact la plus proche de celle de la barrique (nuggets XOV Fr = 9 cm.L^{-1} , ministaves XOV Fr = 14 cm.L^{-1} , chips XOV US = 71 cm.L^{-1} , chips XOV Fr = 76 cm.L^{-1}). Les analyses réalisées sur nos modalités ont montré que grâce à l'oxygène apporté, le vin a subi des changements physico-chimiques, les composés phénoliques du vin ont évolué, améliorant ses propriétés. Sur les modalités boisées, le vin s'enrichit en composés volatils et gagne en arômes caractéristiques par rapport à un élevage classique en barrique.

Dans le cadre de cette étude, le coût de l'élevage de ces différentes modalités a été calculé. La technique de la micro-oxygénation couplée à l'ajout de bois permet de faire des économies importantes par rapport à un élevage traditionnel en barrique. Les résultats ont montré que l'élevage avec l'emploi de la micro-oxygénation a des coûts compris entre $9,56$ et $13,81 \text{ €/hL}$, alors que la barrique a un coût de $81,48 \text{ €/hL}$.

Ainsi, l'application de la micro-oxygénation couplée à l'ajout de bois permet de simuler un élevage en barrique. Cette technique permet d'accélérer la période d'élevage et d'obtenir des vins ayant des coûts de production réduits par rapport à la technique traditionnelle (élevage en barrique) tout en élaborant des vins ayant des caractéristiques organoleptiques proches de ceux

élevés en barrique (Arapitsas et al., 2004 ; Del Alamo Sanza et al., 2006 ; Frangipane et al., 2007 ; Del Álamo et al., 2008).

5.2. SIMULATION DE LA TECHNIQUE D'ELEVAGE EN BARRIQUE PAR LA MICRO-OXYGENATION DU VIN COUPLEE A L'AJOUT DE BOIS

5.2.1. INTRODUCTION

La micro-oxygénation a été proposée, dans les années 1990, afin de maîtriser l'apport d'oxygène dans le vin (Moutounet et al., 1995). Cette technique a pour objectif l'apport en continu, sur des vins, de très faibles teneurs en oxygène (quelques mL.L.⁻¹.mois⁻¹) pour permettre une oxygénation régulière de celui-ci sans avoir d'accumulation d'oxygène dissous dans le vin. La micro-oxygénation permet d'apporter au vin stocké en cuve des quantités d'oxygène similaires à celles dissoutes lors d'un élevage en barrique (Salmon, 2006 ; Devatine et al, 2007).

5.2.1.1. Bilan sur l'apport d'oxygène lors de l'élevage d'un vin en barrique

Le bilan sur les quantités d'oxygène fournies au vin lors d'un élevage en barrique est délicat, puisqu'aux apports technologiques (soutirage, ouillage...) se rajoutent les apports liés au passage de l'oxygène par diffusion au travers de la paroi de la barrique. Ribéreau-Gayon (1931) a constaté que le vin reçoit une quantité d'oxygène estimée entre 15 et 40 mg.L⁻¹.an⁻¹ selon les pratiques du chais. Nevares et Del-Alamo (2008) ont montré que les barriques neuves ont un taux de perméabilité à l'oxygène compris entre 1,66 et 2,5 mL.L⁻¹.mois⁻¹. Il a été démontré que les vins élevés en barriques ne contiennent généralement que des traces d'oxygène dissous (< 50 µg.L⁻¹) (Pontallier, 1981). L'élevage de vins en barriques entraîne donc une dissolution lente et continue d'oxygène.

5.2.1.2. Incidence du bois de la barrique sur la qualité du vin

Plusieurs facteurs peuvent influencer sur la présence et l'enrichissement du vin en composés volatils du bois, ce qui entraîne des différences sur les caractéristiques du vin élevé en barrique. Parmi

ces facteurs, les plus significatifs sont l'origine géographique du bois de chêne ainsi que la chauffe du bois lors de la fabrication de la barrique.

- Incidence de l'origine du bois

Le chêne appartient au genre botanique *Quercus*. Ce genre est représenté par plus de 250 espèces et parmi ces espèces, seulement trois sont employées en prépondérance dans le domaine de la tonnellerie (Keller, 1992).

Ce sont les espèces suivantes :

- *Quercus petraea* et *Quercus robur*, repartis en Europe, du nord de l'Espagne jusqu'à la chaîne des montagnes de l'Oural.

- *Quercus alba*, cette espèce est présente sur le territoire des Etats-Unis et surtout sur sa côte Est. En France, les principales zones d'approvisionnement en bois de chêne sont les massifs forestiers de quatre régions : Centre, Limousin, Bourgogne et Vosges (Chatonnet, 1995). Dans ces régions, la majorité des forêts exploitées est peuplée par deux espèces : le chêne pédonculé (*Quercus robur*) majoritaire en Limousin, mais aussi présent en Bourgogne et dans le sud de la France et le chêne sessile ou le chêne rouvre (*Quercus petraea*, *Quercus sessilis*) qui domine dans la région Centre et aussi dans les Vosges. Aux Etats-Unis, le chêne le plus répandu est le chêne blanc d'Amérique, appartenant à l'espèce *Quercus alba*.

D'après les analyses effectuées par Chatonnet (1995) (tableau 5.7), le chêne pédonculé est un bois riche en polyphénols et peu aromatique, tandis que le chêne sessile est un bois peu à moyennement riche en tanins et beaucoup plus aromatique. Le chêne blanc d'Amérique, lui, est un bois qui libère moins des composés phénoliques, mais plus de composés aromatiques et notamment la wiskylactone. Les molécules de wiskylactone, eugénol et vanilline sont les principales substances qui présentent une odeur forte et caractéristique dans le bois de chêne brut avant tout chauffage.

Tableau 5.7. Variation de certains composés volatils et fixes en fonction de l'origine botanique du bois de chêne (Chatonnet, 1995)

	Chêne sessile (<i>Quercus sessilis</i>)	Chêne pédonculé (<i>Quercus robur</i>)	Chêne blanc américain (<i>Quercus alba</i>)
<i>Composés volatils</i> ($\mu\text{g.g}^{-1}$):			
Wiskylactone	77	16	158
Eugénol	8	2	4
Vanilline	8	6	11
<i>Composés fixes :</i>			
Extractibles totaux (mg.g^{-1})	90	140	57
Polyphénols extractibles (DO 280)	22	30	17
Ellagitanins (mg.g^{-1})	8	15	6
Tanins catéchiques ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	300	600	450

- Incidence de la chauffe du bois

Lors de la fabrication d'une barrique, le bois de chêne subit des opérations de chauffe qui se décomposent en deux étapes (Ribéreau-Gayon et al., 2004) :

1. La chauffe de cintrage : le but de cette chauffe est de courber les douelles et donner à la barrique sa forme ;

2. La chauffe de brûlage : elle est destinée à fixer la forme définitive de la barrique. Cette chauffe entraîne des modifications de la structure et de la composition du bois. Elle définit la qualité de la barrique et a une incidence sur l'évolution ultérieure des caractéristiques organoleptiques du vin au cours de son élevage..

La température et le temps de chauffe du bois affectent sa structure, en surface et en profondeur. Trois types de chauffe sont déterminés en fonction de la température et de la durée :

1. *Légère* - temps de chauffe d'environ 5 minutes, avec une température de surface comprise entre 120 °C et 180 °C.

2. *Moyenne* - temps de chauffe d'environ 10 minutes, avec une température de surface d'environ 200 °C.

3. *Forte* - temps de chauffe d'environ 15 minutes, avec une température de surface d'environ 230 °C.

Mis à part les changements physiques observés, le bois subit des variations chimiques qui ont une incidence sur les propriétés organoleptiques des vins (tableau 5.8).

Tableau 5.8. Variation de certains composés volatils et fixes en fonction de l'intensité de chauffe du bois de chêne (Chatonnet, 1995)

	Intensité de chauffe			
	Non chauffé	Légère	Moyenne	Forte
<i>Composés volatils ($\mu\text{g.g}^{-1}$) :</i>				
Furfural	0.3	5.2	13.6	12.8
5-méthylfurfural	0	0.6	1.3	1.5
Gaïacol	1	5.2	27.7	30.3
Wiskylactone (β -methyl- γ -octalactone) :				
<i>trans</i> - wiskylactone	0.16	0.11	0.11	0.14
<i>cis</i> - wiskylactone	0.64	0.57	1.38	1.59
Eugénol	20	17.7	71.7	44.3
Syringol	0	78.3	310.7	313.3
4-Allylsyringol	0	60.3	298.7	204.3
Vanilline	<0.1	2.1	4.8	3.1
Syringaldéhyde	0.2	5.6	12.9	12.2
<i>Composés fixes :</i>				
Polyphénols extractibles (DO 280)	17.5	17.2	15.3	13
Ellagitanins (mg.g^{-1})	333	267	197	101

Avec la chauffe du bois et surtout en fonction de son intensité, la concentration de plusieurs composés volatils augmente tandis que d'autres composés apparaissent, chacun d'eux ayant une incidence sur les propriétés organoleptiques du vin (tableau 5.9). La chauffe du bois conduit également à la dégradation des ellagitanins du bois, surtout à partir de la chauffe moyenne. L'intensité de la chauffe du bois permet de modifier l'impact organoleptique du bois sur le vin, non seulement sur ses propriétés aromatiques, mais aussi sur sa structure générale : l'intensité de la chauffe favorise l'assouplissement des tanins. Plus la chauffe du bois s'intensifie (de légère à forte), plus l'arôme boisé s'enrichit, tout d'abord, de notes grillées et vanillées, mais également de notes fumées et enfin l'augmentation de la concentration en wiskylactones entraîne l'augmentation de la note noix de coco. A partir de la chauffe forte, l'intensité aromatique du bois diminue, les caractères fumés et brûlés dominant. Le tableau 5.9 regroupe les composés volatils du bois de chêne présents dans le bois (frais et soumis au chauffage) migrant dans le vin durant sa période d'élevage en barrique, et ayant une incidence sur ses propriétés organoleptiques.

Tableau 5.9. Principaux composés odorants du bois de chêne (Chatonnet, 1995 ; Bloem, 2005 ; Rodriguez-Bencomo 2009)

Composés volatils du bois	Odeur perçue	Origine des composés	Seuil de perception, $\mu\text{g.L}^{-1}$
Furfural	Amande, amande grillée, pain grillé, caramel	Apparaît après la chauffe et augmente avec l'intensité de la chauffe	15000 ^a
5-méthylfurfural			16000 ^a
Gaïacol	Fumé, épicé	Avec l'augmentation de l'intensité de chauffe	11 ^a
trans-Whiskylactone	Noix de coco, bois frais, chêne	Présente dans le bois frais, augmente avec la chauffe	32 ^b
cis-Whiskylactone			74 ^b
Eugénol	Clou de girofle		14,3 ^a
Isoeugénol			-
Syringol	Fumé, grillé	Apparaît après la chauffe et augmente avec l'intensité de la chauffe	2000
4-Allylsyringol			-
Vanilline	Vanillé	Présente dans le bois frais, diminue dans le cas de la chauffe forte	320 ^b
Acétovanillone	Peu odorante, nuances vanillées, boisé		1000 ^a
Syringaldéhyde	Vanillé		25000 ^b
Acétosyringone	Peu odorante, nuances vanillées		-

a - seuil de perception dans la solution modèle, b - seuil de perception dans le vin rouge.

L'élevage du vin en barrique est une pratique très répandue dans les chais, surtout lorsqu'il s'agit de l'élevage d'un vin rouge de qualité. L'élevage du vin en barrique se déroule généralement à partir de la fin de la fermentation alcoolique jusqu'à la mise en bouteille de vin. Cette pratique permet au vin d'acquérir de nouvelles qualités organoleptiques (arôme, couleur) et des arômes boisés particulièrement appréciés par les consommateurs ; le vin devient alors plus stable et plus complexe après la période d'élevage en barrique (Chatonnet, 1991 ; Singleton, 1995 ; Garde-Cerdan and Ancin-Azpilicueta, 2006 ; Fulcrand et al., 2006). Ces phénomènes sont favorisés par la présence d'oxygène dissous dans le vin.

L'élevage en barrique ne peut être envisagé pour tous les vins car elle se révèle assez coûteuse. C'est pourquoi, se développe l'élevage du vin sur copeaux de bois associé à la micro-oxygénation. Cette technique permet d'accélérer la période d'élevage et d'obtenir des vins ayant

des coûts de production réduits par rapport à la technique traditionnelle (élevage en barrique) tout en élaborant des vins ayant des caractéristiques organoleptiques proches de ceux élevés en barrique (Arapitsas et al., 2004 ; Del Alamo Sanza et al., 2006 ; Frangipane et al., 2007 ; Del Álamo et al., 2008).

5.2.1.3. Législation pour emploi de copeaux de bois en œnologie

Pour les pays membres de l'Union Européenne, l'emploi des copeaux de bois de chêne durant la période d'élevage des vins est autorisé depuis le 20 décembre 2005 (Règlement CE n° 2165/2005). Depuis le 11 octobre 2006 (Règlement CE n° 1507/2006), l'emploi des copeaux de bois de chêne est réglementé et plus particulièrement en ce qui concerne : l'origine du bois, son traitement, les dimensions et la présentation de l'information sur les copeaux (mention sur l'étiquette).

Le Règlement CE n° 606/2009 du 10 juillet 2009 autorise l'emploi des copeaux de bois pendant la période de vinification. Ainsi, les copeaux de bois sont autorisés pour la vinification et l'élevage de vins.

Le bois de chêne employé pour la fabrication des copeaux ne doit provenir que des espèces *Quercus*. Les copeaux ne doivent pas subir de traitements chimiques, enzymatiques ou physiques. Seuls les traitements thermiques sont autorisés. Cependant, ils peuvent aussi être utilisés à l'état naturel. Concernant leurs tailles, les copeaux de bois doivent être retenus à 95% au moins par un tamis dont les mailles sont de 2 mm.

5.2.1.4. Objectif de l'étude

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'incidence sur les caractéristiques physico-chimiques et organoleptiques du vin, de l'apport maîtrisé de faibles quantités d'oxygène au vin par la technique de micro-oxygénation, couplé à l'ajout de copeaux de bois de chêne lors de l'élevage du vin en cuve. Six modalités différentes d'élevage ont été étudiées sur un vin provenant de la région viticole de Graves, A.O.C. Pessac-Léognan. Il s'agit de quatre modalités stockées en cuve inox avec ajout de copeaux de bois de chêne différents (provenant de chêne français : chips de chauffe moyenne, ministaves de chauffe moyenne et nuggets de chauffe moyenne - provenant de

chêne américain : chips de chauffe moyenne), d'une modalité stockée en cuve inox sans ajout de bois et d'un vin élevé en barrique.

5.2.2. MATERIELS ET METHODES

5.2.2.1. Vin employé

Le vin est issu d'un assemblage de Cabernet Sauvignon (40%) et Merlot (60%), millésime 2007, produit dans la région viticole de Graves sous l'A.O.C. Pessac-Léognan. Il s'agit du deuxième vin de la propriété vitivinicole. L'essai s'est déroulé au chai du château le Sartre sur un vin, en période d'élevage, provenant d'une seule cuve inox de 215 hL. Ce vin (215 hL) contenait 5 barriques de presse, entonnées courant décembre 2007. L'étude a débuté à la fin du mois d'avril 2008 et s'est déroulée dans le même chai d'élevage de la propriété.

5.2.2.2. Equipement de micro-oxygénation

L'équipement de micro-oxygénation utilisé pour l'étude a été fourni par la société Parsec France. Il s'agit d'un système pour la micro/macro-oxygénation S.A.En.4000 5/5 relié à 5 diffuseurs cylindriques en céramique (un poreux par cuve inox) (figure 5.12).



Figure 5.12. Equipement de micro-oxygénation
a - système de commande pour la micro/macro-oxygénation S.A.En.4000 5/5
b - diffuseur en céramique

Au début de l'étude, au moment du remplissage des contenants (cuves/barris) par le vin, une mesure d'oxygène dissous est réalisée. La concentration en oxygène dissous dans le vin est mesurée par la sonde optique LDO HQ 30d de la société Hach-Lange.

5.2.2.3. Copeaux de bois

Les copeaux de bois sont fournis par la société Martin Vialatte Œnologie. Quatre produits de qualité XOV sont employés. Ils correspondent à une chauffe moyenne et se distinguent par la provenance du bois de chêne (chêne américain (US) et chêne Français (Fr)) et par leurs formes : mini-staves, nuggets et chips. Ainsi, les copeaux de bois utilisés sont : mini-staves XOV Fr (a), nuggets XOV Fr (b), chips XOV US (c), chips XOV Fr (d). Ils sont représentés sur la figure 5.13.

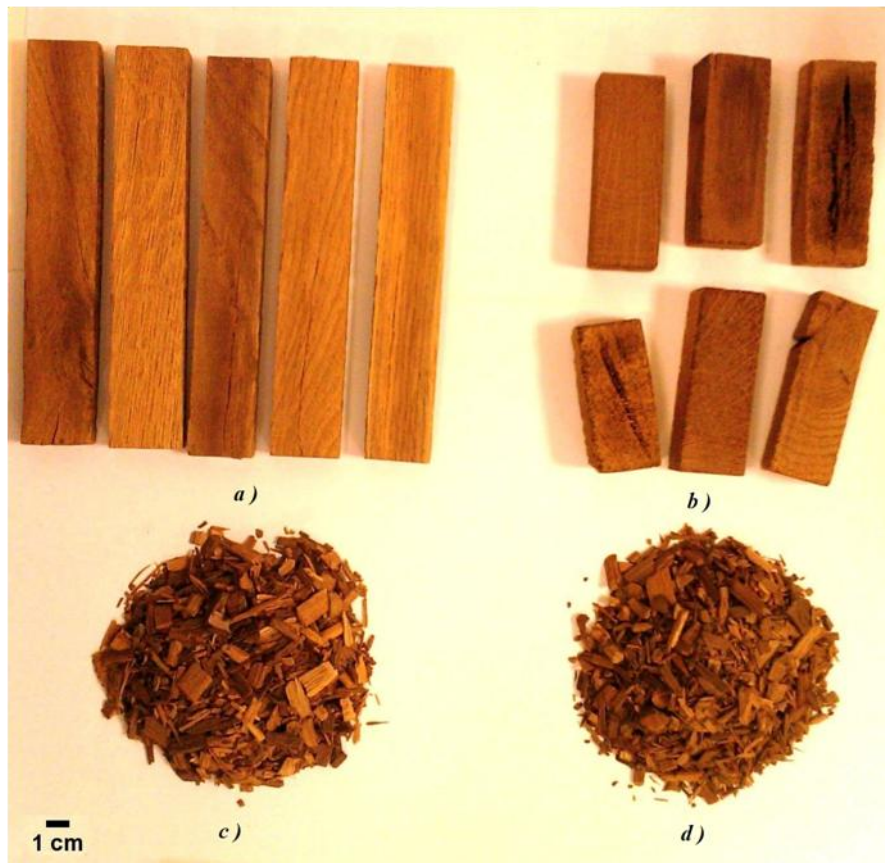


Figure 5.13. Copeaux de bois utilisés
a - mini-staves XOV Fr, b - nuggets XOV Fr, c - chips XOV US, d - chips XOV Fr

5.2.2.4. Caractérisation de la surface spécifique des copeaux

Les copeaux de bois représentés sur la figure 5.13 ont servi d'échantillons pour la caractérisation de la surface spécifique en contact avec le vin.

Pour les copeaux de grosse taille (mini-staves XOY Fr et nuggets XOY Fr), pour obtenir les surfaces de contact vin/bois, un pied à coulisse digital, Absolute Digimatic de la société Mitutoyo Ltd., est utilisé. En moyenne, les mini-staves XOY Fr ont une taille égale à 170x13x30 mm. Pour les nuggets XOY Fr, leur taille est d'environ 84x20x28 mm. Tout d'abord, les dimensions de chaque côté du produit sont mesurées et ainsi la surface par côté est calculée. La surface totale en contact avec le vin peut ainsi être déterminée.

Les copeaux de plus petite dimension (chips XOY US et chips XOY Fr), sont caractérisés par traitement d'image. Les dimensions des chips sont très hétérogènes. Pour caractériser leurs surfaces de contact, nous avons procédé en deux étapes :

1. La première étape repose sur la prise d'images (figure 5.14) qui s'effectue grâce à une camera-1 JVC, modèle KV-F50E, reliée à un système d'acquisition (2). Lors de la prise de l'image, afin d'améliorer la luminosité, un spot lumineux (3), est placé au-dessus de la zone de prise des images (4). L'échantillon de chips est déposé dans cette zone de prise d'image (4), sur une feuille blanche. Ils sont répartis en une seule couche uniforme de façon à bien distinguer les chips les uns des autres.

2. Pour accéder à la surface des chips, l'image prise est soumise à un traitement d'image, à l'aide du logiciel ImageJ 1.43q de la société Wayne Rasband National Institute of Health, USA. Sur la figure 5.15, un exemple de traitement d'image pour l'échantillon de chips XOY Fr est représenté. La figure 5.15a montre la photo avant le traitement d'image, prise avec la camera, et la figure 5.15b montre la même photo à la fin du traitement d'image. La surface de chaque copeau est déterminée. La surface totale d'un copeau correspond à la surface déterminée multipliée par deux. L'épaisseur de chips lors de cette caractérisation de surface est négligée ; elle est autour de 1 mm.

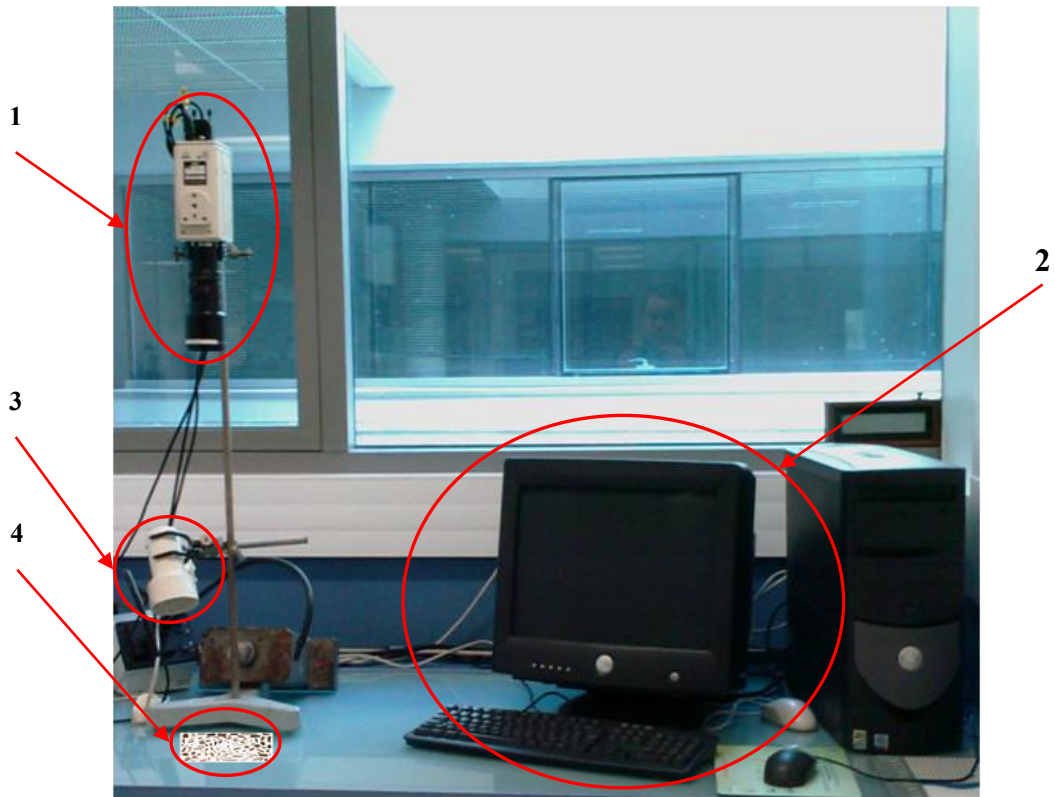


Figure 5.14. Schéma de montage de la prise des images pour les chips XOVS US et les chips XOVS Fr

1 - camera, 2 - système d'acquisition d'images, 3 - spot lumineux, 4 - zone de la prise d'image

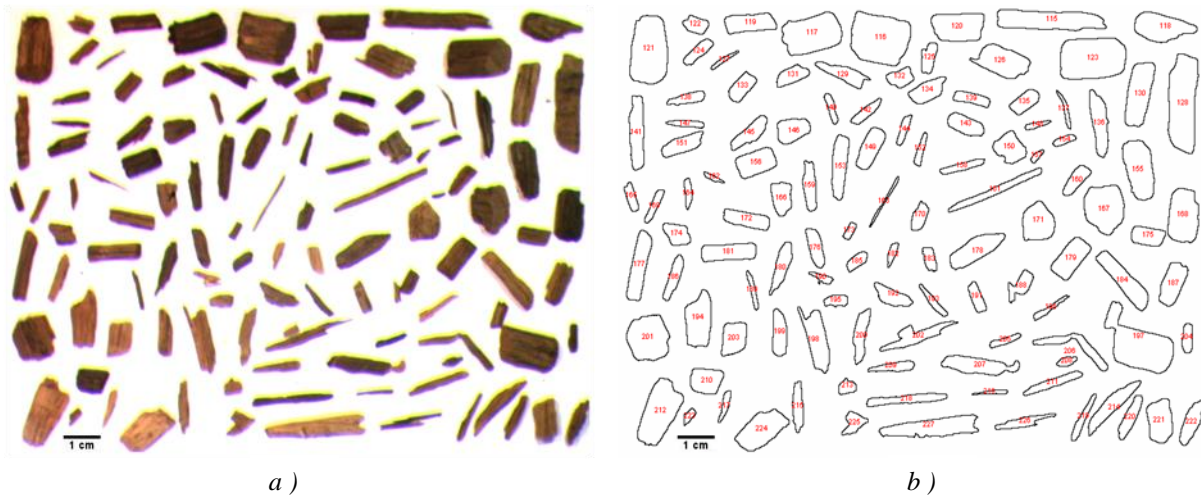


Figure 5.15. Exemple de la détermination de la surface des copeaux par traitement d'image. a) avant le traitement d'image, b) après le traitement d'image

5.2.2.5. Déroulement de l'étude

Six modalités d'élevage de vin différentes sont suivies. Le vin d'une cuve d'assemblage de 215 hL est reparti (figure 5.16) dans quatre cuves de 25 hL chacune, dédiées aux modalités « micro-oxygénation couplée à l'ajout de copeaux de bois » (ministaves, nuggets, chips US et chips Fr). Une autre cuve, dite « témoin » de 90 hL correspond à la modalité « micro-oxygénation seule ». Les autres 25 hL de vin sont placés dans des « barriques de 2 vins » (11 barriques de 2 ans d'âge), représentant ainsi un élevage traditionnel.

Les copeaux de bois ont été ajoutés au moment du remplissage des contenants en apportant les quantités recommandées par le fournisseur de ces produits. Ces quantités sont celles couramment employées :

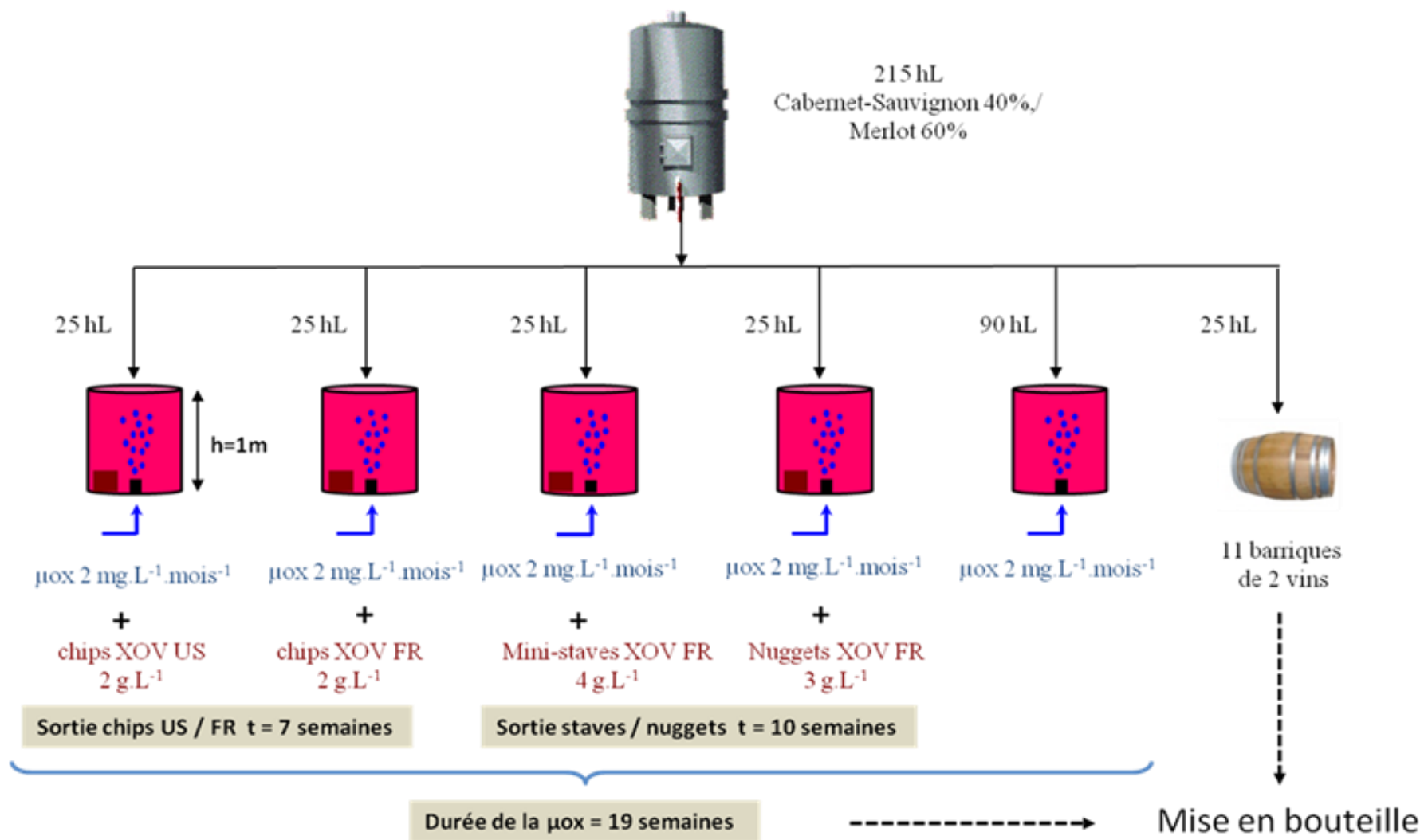
- modalité chips XOVS US, 2 g.L⁻¹
- modalité chips XOVS Fr, 2 g.L⁻¹
- modalité mini-staves XOVS Fr, 4 g.L⁻¹
- modalité nuggets XOVS Fr, 3 g.L⁻¹

Pour les modalités micro-oxygénées, 2 mg.L⁻¹.mois⁻¹ d'oxygène sont apportés aux cuves, ce qui correspond à la quantité d'oxygène qui passe au travers d'une barrique lors de l'élevage (μ_{ox} : 2 mg.L⁻¹.mois⁻¹).

Pour apprécier les différences entre chaque modalité d'élevage, un certain nombre d'analyses sont réalisées au cours de temps :

- 1. t=0, fin du mois d'avril 2008 - début de l'étude : premières analyses effectuées sur la cuve d'assemblage de 215 hL ; mise en place des différentes modalités ; ajout des copeaux de bois ; début de l'oxygénation
- 2. sortie copeaux de bois
 - o 2.1. t=7 semaines - sortie chips XOVS US et chips XOVS Fr : 7 semaines de contact chips/vin, décision prise après dégustation
 - o 2.2. t=10 semaines - sortie mini-staves XOVS Fr et nuggets XOVS Fr : 10 semaines au contact du vin, décision prise après dégustation
- 3. t=19 semaines - arrêt de la micro-oxygénation et embouteillage pour toutes les modalités
- 4. t=1 an + 13 semaines
- 5. t=2 ans

Figure 5.16. Schéma de l'élevage avec micro-oxygénation et copeaux



Après l'arrêt de la micro-oxygénation (point 3), des échantillons ont été prélevés sur les six modalités étudiées et conditionnés dans des bouteilles de 75 cL. Des bouchons synthétiques de la société WINEIS ont été utilisés comme obturateurs. Les bouteilles ont été stockées à la propriété durant plusieurs mois, bouteilles positionnées à l'horizontale. Ainsi, les analyses effectuées à t=1 an + 13 semaines (point 4) et t=2 ans (point 5) ont été réalisées sur du vin embouteillé.

5.2.2.6 Analyses

- Analyses physico-chimiques et analyses sur les composés phénoliques

Pour évaluer l'incidence de l'apport d'oxygène et des copeaux de bois suivant les différentes modalités, des analyses sur les composés du vin ont été réalisées (titre alcoométrique volumique (TAV), pH, acidité totale (AT), acidité volatile (AV), SO₂ libre, turbidité (NTU), matières en suspension (MES) et matières sèches (MS)). Le pH est déterminé avec le pHmètre WTW PH 538. Des analyses spécifiques concernant les composés phénoliques (intensité colorante - IC, IC^I, teinte - T, indice de richesse polyphénolique totale - IPT, dosage des anthocyanes et des tanins totaux), la détermination des caractéristiques chromatiques (CIELab) et des indices caractéristiques des tanins (indice de dialyse, indice HCl, indice de gélatine, indice mucine et du pouvoir tannant) et des indices caractéristiques de la couleur (pigments polymérisés, indice d'ionisation) du vin ont été effectuées (OIV, 2009 ; Ribéreau-Gayon et al., 2004).

Hormis l'indice de gélatine, deux autres indices (par Néphélométrie) caractérisant la réactivité des tanins vis-à-vis des protéines ont été déterminés: il s'agit de l'indice du pouvoir tannant (réaction des tanins avec l'albumine de serum bovin) et de l'indice mucine (réaction des tanins avec les glycoprotéines de la salive-mucine).

Pouvoir tannant

Cet indice montre, comme l'indice de gélatine, la réactivité des tanins avec les protéines. L'indice de pouvoir tannant caractérise dans le même temps l'astringence et l'amertume, comparé à l'indice de gélatine qui caractérise plus souvent l'astringence seule.

Indice mucine

Cet indice permet également de caractériser l'astringence. Il retranscrit la capacité des anthocyanes et surtout des tanins à réagir avec les glycoprotéines de la salive (mucine).

- Analyses des composés volatils du bois

L'analyse des composés volatils du bois par CPG/SM est réalisée en ajoutant 2-dodecanol, comme étalon interne (50 µL à 40 mg.L⁻¹), à chaque échantillon de 2 mL et ensuite l'échantillon est extrait avec 2 mL de dichlorométhane. L'émulsion en résultant est dispersée par centrifugation (6000 rpm, pendant 15 minutes). Les extraits organiques sont séchés sur le sulfate de sodium anhydre. Les extraits sont analysés avec un chromatographe en phase gazeuse de Perkin-Elmer AutoSystem XL (Shelton, Etats-Unis) couplé à un spectromètre de masse de Perkin-Elmer Turbomass Gold (impact électronique =70 eV). Des volumes de 1 µL sont injectés en utilisant le mode splitless/split ; le temps splitless étant de 30 s avec un écoulement split de 30 mL.min⁻¹. L'hélium 5.6 est employé comme gaz porteur avec un débit dans la colonne de 1,5 mL.min⁻¹ avec une pression d'entrée de 8 psi. La séparation est réalisée en utilisant une colonne capillaire de silice, BP21 50 m×0.32 mm, avec une épaisseur de film de 0,25 µm (SGE, Courtaboeuf, France). La température du four est initialement fixée à 60°C et ensuite augmentée jusqu'à 220°C (3°C par minute) et maintenue à cette température pendant 40 min. L'injecteur est maintenu à 240°C, la ligne de transfert à 240°C et la source de MS à 180°C. Les composés volatils sont identifiés en comparant leurs spectres de masse avec les composés de référence et quantifiés par comparaison de leurs aires chromatographiques à celle correspondant de l'étalon interne (2-dodecanol). Les résultats sont exprimés en µg.L⁻¹ (Bloem et al., 2008 ; de Revel et al., 2005).

- Analyses sensorielles

Pendant le déroulement de l'essai, les vins sont évalués régulièrement, sur leurs caractères organoleptiques, par un jury composé de partenaires impliqués dans cette étude (7 personnes au total) - dégustations non-officielles. Ces dégustations fréquentes ont pour but d'évaluer la durée d'apport d'oxygène aux vins et le temps de contact entre les copeaux de bois et les vins. Cinq mois après le début de l'essai, une dégustation « officielle » a été organisée avec un jury plus large de professionnels (22 personnes). Ce jury était composé des partenaires impliqués dans ce projet, de professionnels du secteur viti-vinicole et d'étudiants en doctorat de la Faculté d'œnologie de Bordeaux. Suite à cette dégustation, la mise en bouteille des six modalités a été effectuée et une dernière dégustation a été réalisée sur ces échantillons, 15 mois après le lancement de l'essai, par un jury formé de partenaires professionnels impliqués (5 personnes).

5.2.3. RESULTATS ET DISCUSSION

5.2.3.1. Oxygène incorporé

Sur la figure 5.17, sont représentées les concentrations en oxygène dissous apportées aux vins des différentes modalités lors du remplissage des contenants, au départ de l'étude et les concentrations totales en oxygène apportées par modalité tout au long de l'étude. Le vin a été acheminé, de la cuve initiale d'assemblage vers les différents contenants, à l'aide d'une pompe à piston de la société Enopompe. Le remplissage des cuves (ministaves XOY Fr, nuggets XOY Fr, chips XOY US, chips XOY Fr, cuve témoin) a été réalisé par le bas de la cuve tandis que les barriques ont été remplies par le haut, par le trou de bonde, à l'aide d'un pistolet de remplissage, qui rentre de 15 cm dans la barrique. Le remplissage des contenants a été effectué sans inertage préalable de ces derniers. Ainsi, la figure 5.17 montre qu'à la fin du remplissage des contenants, de l'oxygène s'est dissous dans le vin en concentrations différentes suivant la modalité de remplissage. Dans le cas du remplissage des barriques, la concentration en oxygène dissous finale ($2,57 \text{ mg.L}^{-1}$) est plus élevée comparée à celle obtenue lors du remplissage des cuves (chips XOY Fr : $0,24 \text{ mg.L}^{-1}$, cuve témoin : $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$, mini-staves XOY Fr : $0,41 \text{ mg.L}^{-1}$, nuggets XOY Fr : $0,42 \text{ mg.L}^{-1}$, chips XOY US : $0,49 \text{ mg.L}^{-1}$).

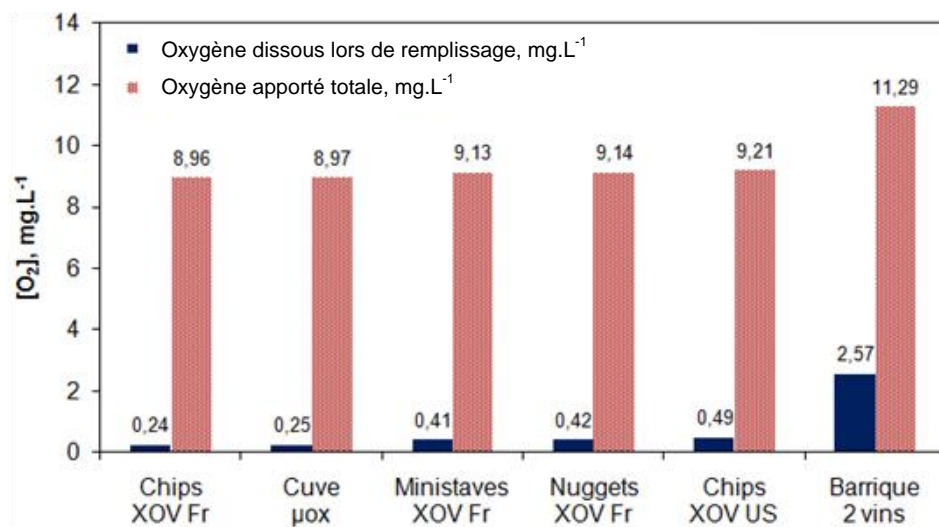


Figure 5.17. Concentrations en oxygène dissous apportées aux différentes modalités

Le remplissage des barriques par le haut provoque un contact plus «violent» du vin avec l'oxygène de l'air et donc un enrichissement en oxygène dissous plus important se traduisant par une concentration plus élevée en oxygène dissous dans le vin.

Les quantités totales représentent l'oxygène dissous lors du remplissage ajouté à l'oxygène apporté lors de l'élevage, par la micro-oxygénation dans le cas des cuves et au travers de la paroi de la barrique dans le cas des barriques. Les quantités d'oxygène apportées aux cuves sont similaires à la quantité qui passe dans la barrique, $2 \text{ mg.L}^{-1}.\text{mois}^{-1}$ (Nevarès et Del-Alamo, 2008 ; Ribéreau-Gayon, 1931). Le délai d'apport de l'oxygène aux modalités étant de 19 semaines, l'apport total correspond à une concentration de $8,72 \text{ mg.L}^{-1}$ d'oxygène par modalité, qui se rajoute à la quantité incorporée au moment du remplissage.

5.2.3.2. Caractérisation de la surface spécifique des copeaux

Le tableau 5.10 présente les résultats de la caractérisation des surfaces de contact vin/bois pour les différentes modalités d'élevage étudiées. Ainsi, pour les copeaux de bois, ces données correspondent aux mesures réalisées au pied à coulisse ou avec le traitement d'image et pour la barrique, les données proviennent de la littérature (del Alamo Sanza et al., 2004). Les résultats de la caractérisation de la surface de contact (tableau 5.10) sont présentés en fonction de la surface de contact totale pour chaque modalité, de la surface la plus petite à la surface la plus grande.

Pour les nuggets XOV, la surface de contact est de 563 cm^2 (6 échantillons caractérisés) pour un poids de 192 g et pour les ministaves XOV Fr, la surface de contact obtenue est de 747 cm^2 (5 échantillons caractérisés) pour un poids de 217 g.

Le nombre de copeaux de chips XOV US caractérisés est de 5606 avec une surface totale de 3674 cm^2 pour un poids de 104 g. Dans le cas des chips XOV Fr, 6566 copeaux ont été caractérisés avec une surface totale de 3815 cm^2 pour un poids de 101 g.

A partir des données de la caractérisation de la surface et des doses employées, la surface de contact de bois par rapport au volume de vin en contact est déterminée. En ce qui concerne les chips (chips XOV US ($71 \text{ cm}^2.\text{L}^{-1}$) et chips XOV Fr ($76 \text{ cm}^2.\text{L}^{-1}$)), les surfaces de contact sont proches de celle de la barrique ($91 \text{ cm}^2.\text{L}^{-1}$) (del Alamo Sanza et al., 2004). Par contre, les surfaces de contact, dans le cas des mini-staves XOV Fr ($14 \text{ cm}^2.\text{L}^{-1}$) et des nuggets XOV Fr ($9 \text{ cm}^2.\text{L}^{-1}$) sont plus petites par rapport à celles de la barrique.

Tableau 5.10. Surface de contact bois/vin pour les différentes modalités

Produit	Photos prises	Quantité d'échantillons	Surface de contact totale, cm ²	Poids, g	Dose apportée de copeaux, g.L ⁻¹	Surface de contact par modalité, cm ² .L ⁻¹
Nuggets XOV Fr	-	6	563	192	3	$(563*3/192)=9$
Ministaves XOV Fr	-	5	747	217	4	$(747*4/217)=14$
Chips XOV US	40	5606	3674	104	2	$(3674*2/104)=71$
Chips XOV Fr	40	6566	3815	101	2	$(3815*2/101)=76$
Barrique bordelaise (225 L)	-	1	20400	45000	-	$(20400/225)=91$

5.2.3.3. Analyses

- Analyses générales

Le tableau 5.11 regroupe les résultats des analyses générales effectuées sur le vin : titre alcoométrique (TAV), pH, acidité totale (AT), acidité volatile (AV), SO₂ libre, turbidité, matières en suspension (MES) et matières sèches (MS). Les résultats obtenus à la fin de l'expérimentation sont présentés sur la figure 5.18.

Tableau 5.11 Analyses générales du vin

Analyses générales du vin		TAV % vol	pH	AT (H ₂ SO ₄), g.L ⁻¹	AV (acide acétique), g.L ⁻¹	SO ₂ libre, mg.L ⁻¹	Turbidité, NTU	M.E.S. g.L ⁻¹	M.S. g.L ⁻¹
Cuve micro- oxygénée	1	13	3,38	3,07	0,40	18	47	0,24	20,6
	2.1	13	3,29	3,04	0,42	32	46	0,12	20,9
	2.2	13	3,17	3,17	0,44	22	55	0,24	19,3
	3	13	3,11	3,14	0,38	32	31	0,22	19,3
	4	13	3,10	3,04	0,50	16	8	0,08	18
Nuggets XOV Fr	1	13	3,38	3,07	0,40	18	47	0,24	20,6
	2.1	13	3,29	3,04	0,53	22	43	0,12	21,8
	2.2	13	3,18	3,14	0,47	19	104	0,24	20
	3	13	3,12	3,14	0,41	22	27	0,28	19,6
	4	13	3,15	3,09	0,55	13	6	0,08	18
Ministaves XOV Fr	1	13	3,38	3,07	0,40	18	47	0,24	20,6
	2.1	13	3,28	3,04	0,42	26	40	0,12	21,9
	2.2	13	3,19	3,04	0,45	26	103	0,22	20,2
	3	13	3,12	3,14	0,31	22	25	0,18	19
	4	13	3,14	3,04	0,55	13	7	0,06	18
Chips XOV US	1	13	3,38	3,07	0,40	18	47	0,24	20,6
	2.1	13	3,27	3,09	0,35	22	37	0,12	21,3
	2.2	13	3,20	3,14	0,45	19	101	0,22	20,2
	3	13	3,13	3,04	0,40	29	25	0,22	18,9
	4	13	3,12	3,04	0,54	16	8	0,06	18
Chips XOV Fr	1	13	3,38	3,07	0,40	18	47	0,24	20,6
	2.1	13	3,26	3,04	0,52	29	39	0,14	20
	2.2	13	3,23	3,08	0,43	22	98	0,26	20,2
	3	13	3,14	3,04	0,41	26	34	0,24	18,3
	4	13	3,16	3,04	0,54	13	10	0,06	18
Barrique 2 vins	1	13	3,38	3,07	0,40	18	47	0,24	20,6
	2.1	13	3,22	3,14	0,49	35	38	0,18	20,4
	2.2	13	3,09	3,17	0,46	32	43	0,20	19,9
	3	13	3,03	3,16	0,38	45	22	0,18	19,1
	4	13	3,10	3,09	0,51	19	7	0,08	18

Au cours de l'essai, le pH du vin diminue légèrement, de façon identique pour toutes les modalités. En ce qui concerne l'acidité totale, sa valeur varie non-significativement tout au long de l'étude. Par contre, l'acidité volatile monte légèrement vers la fin de l'élevage, après plus d'une année d'essai (point 4). L'interaction éthanol du vin/oxygène produit de l'acétaldéhyde, qui a son tour, toujours sous l'incidence de l'oxygène, peut se transformer en acide acétique, ce qui explique cette légère variation de l'acidité volatile. La concentration en SO₂ libre est un paramètre lié aux opérations de conduite du vin au chai qui diminue après la mise en bouteille. Dans le cas de la barrique, une concentration un peu plus élevée de SO₂ libre est observée car les barriques avant l'essai ont été méchées (l'intérieur des barriques est désinfecté en y faisant brûler une mèche de soufre) à raison de 5 g de soufre par barrique.

Au départ de l'étude, le vin n'a subi aucun traitement de clarification, ce qui explique la valeur initiale de la turbidité (autour de 40 NTU). La turbidité est un facteur important à prendre en compte lors d'apports d'oxygène. La turbidité, à travers les lies, concurrence de façon considérable la consommation d'oxygène par les composées phénoliques du vin (Sartini et al., 2007 ; Salmon, 2006). Pour les modalités boisées, à la sortie des copeaux de bois, la turbidité augmente en raison de l'agitation provoquée par le retrait des copeaux. Pour l'ensemble des modalités, de façon globale, une diminution de la turbidité tout au long de l'essai est observée. Le vin se clarifie au cours du temps. Le vin n'ayant subi aucun traitement de clarification, le paramètre de matières en suspension sera variable selon les modalités et pour toutes les prises d'échantillons. Concernant la matière sèche, ce paramètre présente des variations non significatives quelles que soient les modalités : il reste plus au moins stable dans le temps.

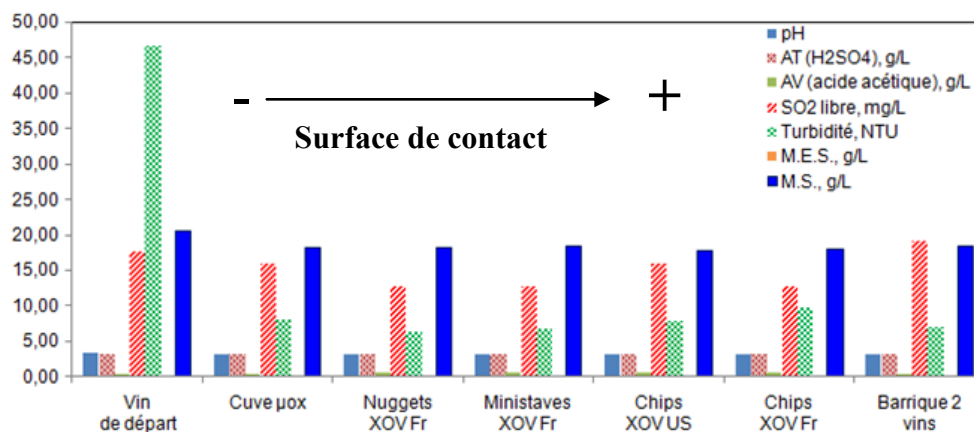


Figure 5.18. Analyses générales du vin en fonction de la surface de contact, sur le vin du départ et à la fin de l'essai pour les différentes modalités

• Analyses des composés phénoliques

Le tableau 5.12 regroupe les résultats des analyses sur les composés phénoliques. La figure 5.19 représente les analyses sur le vin de départ et les vins en fin de l'expérimentation (point 4).

Tableau 5.12. Analyses des composés phénoliques

Analyses des composés phénoliques	IC	IC'	Teinte	IPT	Tanins totaux, g.L ⁻¹	Anthocyanes mg.L ⁻¹	Indices caractéristiques des tanins :					Indices caractéristiques de la couleur :		
							Indice HCl	Indice de dialyse	Indice gélatine	Pouvoir tannant	Mucine	Pigments polymérisés	Indice d'ionisation	
Cuve µox	1	1,53	1,74	0,60	60	3,24	691	15	18	40	104	327	50	31
	2.1	1,51	1,72	0,59	62	3,41	695	29	12	71	98	276	50	35
	2.2	1,51	1,72	0,61	64	3,14	655	23	26	61	89	333	53	33
	3	1,35	1,54	0,64	62	3,31	559	19	19	57	-	-	47	31
	4	1,26	1,44	0,68	62	3,35	376	26	23	55	-	-	54	34
Nuggets XOv Fr	1	1,53	1,74	0,60	60	3,24	691	15	18	40	104	327	50	31
	2.1	1,52	1,72	0,60	62	3,36	631	30	12	64	98	289	51	34
	2.2	1,53	1,75	0,61	67	3,36	649	26	24	54	95	299	54	35
	3	1,44	1,65	0,62	62	3,13	511	21	23	55	-	-	48	36
	4	1,33	1,53	0,67	67	3,40	347	29	28	57	-	-	56	37
Ministaves XOv Fr	1	1,53	1,74	0,60	60	3,24	691	15	18	40	104	327	50	31
	2.1	1,66	1,91	0,60	61	3,43	631	35	15	69	103	279	51	36
	2.2	1,43	1,63	0,61	66	3,50	593	30	19	55	93	289	53	35
	3	1,45	1,66	0,63	62	3,42	513	21	20	53	-	-	48	36
	4	1,32	1,53	0,68	65	3,48	335	28	25	55	-	-	57	37
Chips XOv US	1	1,53	1,74	0,60	60	3,24	691	15	18	40	104	327	50	31
	2.1	1,65	1,89	0,61	61	3,33	594	29	12	69	103	285	51	31
	2.2	1,42	1,62	0,61	65	3,18	654	36	16	56	93	301	53	35
	3	1,37	1,57	0,63	61	3,08	508	19	23	54			49	34
	4	1,28	1,47	0,67	65	3,20	356	27	31	54			55	37
Chips XOv Fr	1	1,53	1,74	0,60	60	3,24	691	15	18	40	104	327	50	31
	2.1	1,64	1,88	0,60	58	3,42	604	31	12	69	103	298	52	35
	2.2	1,37	1,57	0,61	65	3,58	655	21	15	56	88	296	54	33
	3	1,38	1,58	0,62	61	3,54	514	18	27	55	-	-	47	35
	4	1,30	1,50	0,68	64	3,60	367	29	31	56	-	-	55	36
Barrique 2 vins	1	1,53	1,74	0,60	60	3,24	691	15	18	40	104	327	50	31
	2.1	1,58	1,78	0,57	64	3,33	681	36	13	73	101	289	50	36
	2.2	1,37	1,55	0,63	69	3,50	655	22	24	60	112	320	54	29
	3	1,27	1,44	0,65	62	3,79	551	7	20	58	-	-	48	29
	4	1,22	1,38	0,67	63	3,80	385	27	21	55	-	-	53	34

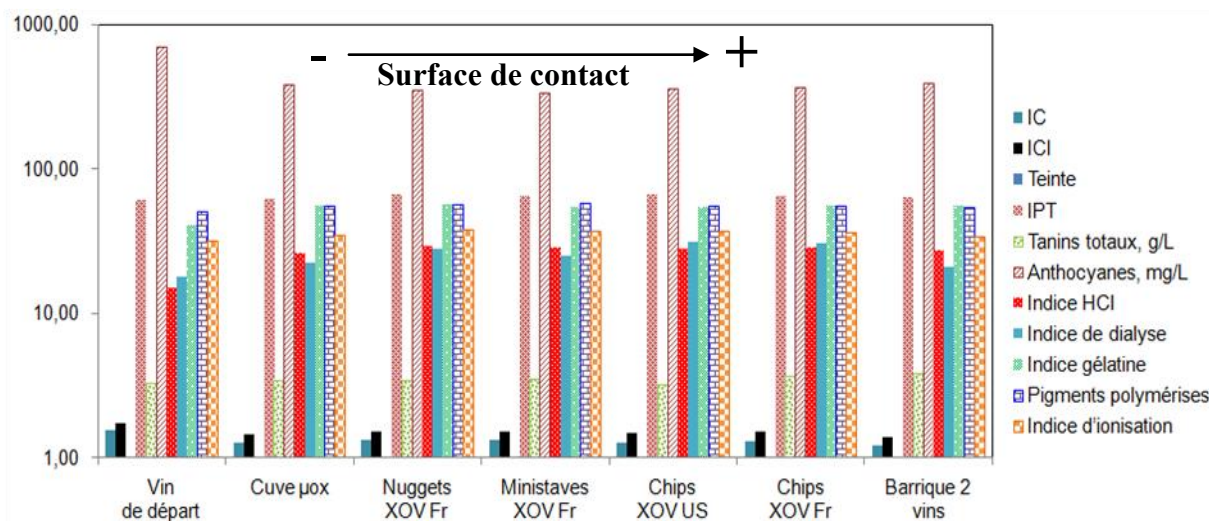


Figure 5.19. Analyses des composés phénoliques du vin en fonction de la surface de contact, sur le vin de départ et à la fin de l'essai suivant les différentes modalités

- La couleur du vin

L'intensité colorante, pour les différentes modalités, est peu influencée par l'apport d'oxygène. Après l'arrêt de la micro-oxygénation (points 3 et 4), une diminution de la couleur, due probablement aux phénomènes de précipitation (polymérisation avec des ponts éthyl (Atanasova et al., 2002)), se remarque. La teinte est corrélée aussi à la durée de l'essai. Elle augmente légèrement pour les premières prises d'échantillons, pour toutes les modalités ; à la fin de l'essai (point 4 - 15 mois), son évolution vers l'orange s'accroît. La teinte augmente après la mise en bouteille du vin. L'oxydation et les phénomènes de polymérisation provoquent la formation de pigments bruns (Bonaga et al., 1990 ; Alcade-Eon et al., 2006). Dans le cas de la barrique, la teinte évolue légèrement plus rapidement par rapport aux autres modalités : cette évolution peut provenir du fait que le vin de la barrique a reçu un peu plus d'oxygène lors du remplissage de la barrique. Les résultats obtenus montrent que l'oxygène n'est pas le seul à influencer la couleur des vins, et donc que d'autres combinaisons à l'abri de l'oxygène peuvent intervenir (Glories et al., 1990).

Concernant l'indice de polyphénols totaux, une toute légère augmentation de sa valeur, surtout pour les modalités boisées est observée ; ce qui s'explique par l'extraction des composés phénoliques du bois qui s'ajoutent alors à ceux du vin. Les tanins totaux restent stables et similaires quelles que soient les modalités. Par contre, la concentration en anthocyanes libres évolue pendant l'essai. La teneur en anthocyanes libres diminue de façon similaire pour toutes les modalités, ce qui traduit une

polymérisation ou une dégradation de ces composés pouvant être liée à l'oxygène (Vivar-Quintana et al., 2002).

- Indices caractéristiques des tanins

Les indices HCl, gélatine et dialyse sont similaires quelles que soient les modalités boisées ou non boisées. Cependant, il apparaît un effet de l'apport d'oxygène (point 2.1). L'indice HCl, qui reflète l'état de polymérisation des tanins, augmente vers des valeurs de 30-35 sous l'incidence de l'oxygène apporté. Ensuite avec l'apport de l'oxygène, les tanins vont précipiter, ce qui induit une diminution de cet indice. Mais vers la fin du suivi de l'essai, l'indice HCl remonte de nouveau aux valeurs 25-30 : cela montre que le vin est chargé en composés phénoliques polymérisés. Dès le début de l'essai, avec l'apport d'oxygène, l'indice de dialyse augmente et les tanins deviennent plus encombrants. La réactivité des tanins vis-à-vis des protéines est caractérisée par : l'indice de gélatine, le pouvoir tannant et l'indice de mucine. L'apport d'oxygène a une incidence sur l'indice de gélatine, qui augmente avec l'apport en fonction du temps, et cela montre une certaine réactivité des tanins. Hormis l'indice de gélatine, deux autres indices caractérisent la réactivité des tanins vis-à-vis des protéines. Pour l'indice du pouvoir tannant et l'indice de mucine, il n'y a pas de modification significative suivant les modalités. L'indice du pouvoir tannant montre une toute légère diminution de réactivité des tanins par rapport aux protéines sauf dans le cas de la barrique où les valeurs restent plus ou moins stables.

L'indice des pigments polymérisés, caractérisant les modifications structurales liées à la diminution des anthocyanes libres, augmente légèrement surtout vers la fin de l'essai ; cela s'explique par les réactions lentes de combinaison des anthocyanes. L'apport d'oxygène va catalyser ces interactions de combinaison des anthocyanes. L'indice d'ionisation augmente lentement en raison de la combinaison des anthocyanes avec les tanins et de la copigmentation des anthocyanes, au cours du temps (Ribéreau-Gayon et al., 2004).

- Caractéristiques chromatiques, CIELab

Les résultats obtenus sur les caractéristiques chromatiques du vin au cours du temps en fonction des différentes modalités montrent l'effet de l'ajout d'oxygène sur ces paramètres (tableau 5.13 et figure 5.20). La présence de bois, dans les conditions expérimentales testées, n'a pas une incidence significative sur les caractéristiques chromatiques du vin. La tendance suivante est observée sur toutes les modalités : l'augmentation de la luminosité et des composantes jaune-rouge se remarque

aussi sur l'écart de couleur globale par rapport au vin de départ, ce qui entraîne une augmentation de la teinte. L'apport d'oxygène et le temps donnent une couleur plus intense : ceci est observé surtout à partir de l'écart de couleur globale qui augmente tout au long de la durée de l'essai. Les différentes modalités gagnent également plus de pureté à la monochromaticité.

Tableau 5.13. Résultats des analyses pour les caractéristiques chromatiques

Analyse CIELab		L*	a*	b*	C*	H* (°)	ΔE^*
Cuve μox	1	4,4	28,4	7,4	29,4	14,6	-
	2.1	5,5	32,5	9,5	33,9	16,3	4,8
	2.2	5,1	34,3	10,5	35,9	17,1	2,1
	5	38,0	48,2	15,5	50,6	17,8	36,2
Nuggets XOV Fr	1	4,4	28,4	7,4	29,4	14,6	-
	2.1	4,9	30,4	8,4	31,6	15,4	2,3
	2.2	6,4	35,1	11	36,8	17,4	5,5
	5	36,6	47,7	15,8	50,3	18,3	33,1
Ministaves XOV Fr	1	4,4	28,4	7,4	29,4	14,6	-
	2.1	4,8	30,2	8,3	31,3	15,4	2,1
	2.2	6,3	34,8	10,8	36,5	17,2	5,4
	5	37,9	48,2	16,2	50,8	18,6	34,7
Chips XOV US	1	4,4	28,4	7,4	29,4	14,6	-
	2.1	4,9	30,4	8,3	31,5	15,3	2,3
	2.2	6,5	35,3	11,1	37	17,5	5,8
	5	38,1	48,3	15,5	50,6	17,9	34,4
Chips XOV Fr	1	4,4	28,4	7,4	29,4	14,6	-
	2.1	4,8	30,2	8,3	31,4	15,4	2,1
	2.2	7,5	37,3	12,8	39,5	18,9	8,8
	5	37,2	47,2	15,5	49,72	18,1	31,5
Barrique 2 vins	1	4,4	28,4	7,4	29,4	14,6	-
	2.1	6,0	34	10,3	35,5	16,9	6,5
	2.2	8,1	38,1	13,9	40,6	20	5,9
	5	39,6	49	15,2	51,4	17,3	33,4

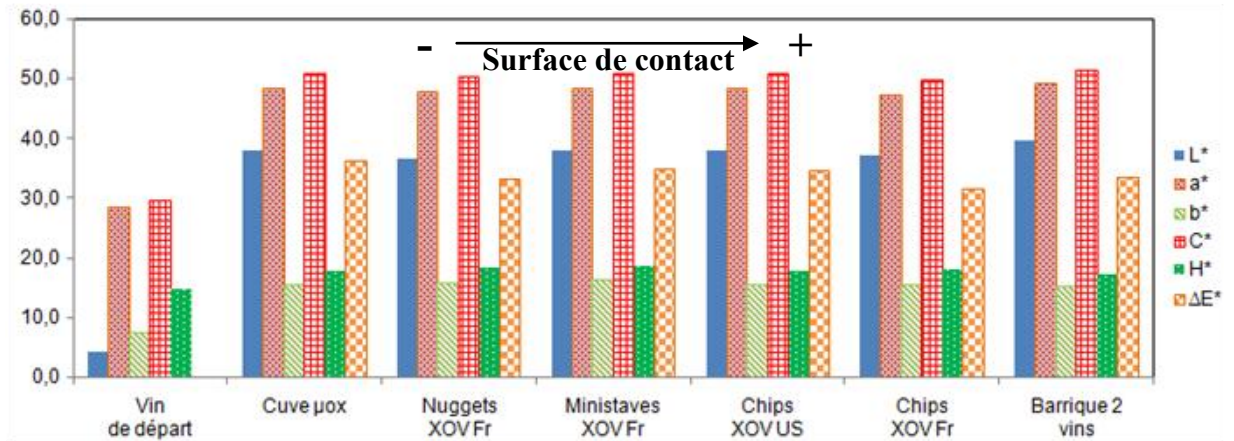


Figure 5.20. Analyse CIE Lab du vin en fonction de la surface de contact, sur le vin du départ et à la fin de l'essai suivant les modalités

- Analyses des composés volatils

De nombreux composés aromatiques, donnant une meilleure complexité aromatique, identifiés dans le bois de chêne, ont été caractérisés. Ils donnent des notes vanillées, cacao, toastées, pain grillé, ... et appartiennent à différentes familles chimiques incluant les phénols volatils, les lactones, les composés furaniques, les aldéhydes phénoliques et les cétones phénoliques (Bloem A., 2005).

Les composés volatils du bois analysés sont :

- les aldéhydes furaniques, furfural et 5-méthylfurfural ;
- les deux whiskylactones : *trans*- et *cis*-whiskylactone ;
- les phénols volatils : gaïacol, eugénol, isoeugénol, syringol, 4-allylsyringol ;
- les aldéhydes phénols ou aldéhydes benzoïques : vanilline, acétovanilline, le syringaldéhyde ;
- une cétone aromatique : acétosyringone.

Le tableau présentant l'ensemble des résultats est mis en annexe 2.

Le vin de départ contient des composés du bois (cas de la modalité micro-oxygénation seule). En effet, il s'agit d'un vin d'assemblage réalisé avec un lot de vin de presse boisé (5 barriques incorporées dans la cuve de départ de 215 hL).

➤ Les aldéhydes furaniques : furfural et 5-5-méthylfurfural

La figure 5.21 présente les résultats de concentrations en furfural et 5-méthylfurfural au cours du temps pour chaque modalité.

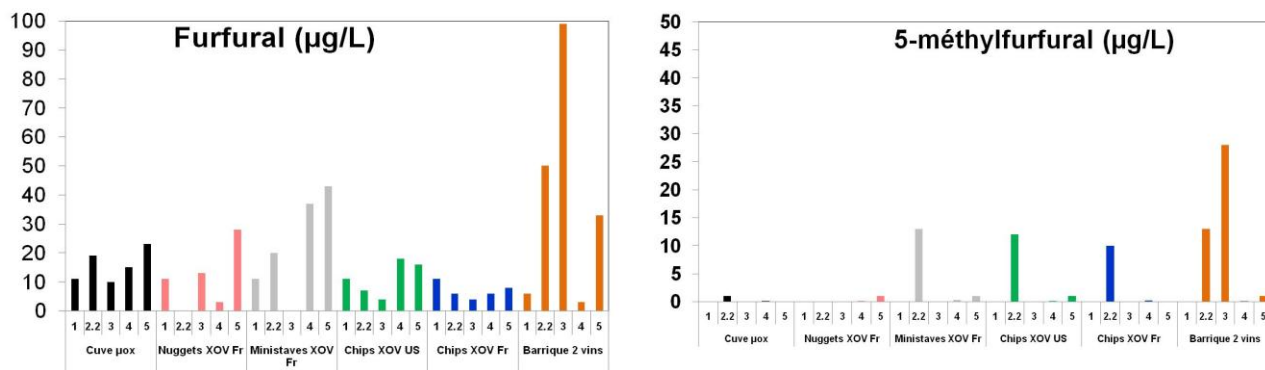


Figure 5.21. Concentrations en furfural et 5-méthylfurfural, µg/L

En ce que concerne, le furfural il n'y a pas de changement significatif pour les modalités boisées et cuve. Cependant, il semble que les concentrations obtenues avec les chips soient plus faibles que dans les autres modalités avec copeaux. Les concentrations en composés furaniques seraient fonction de la taille des copeaux (Fernandez de Simon et al., 2010). Les auteurs montrent que les concentrations en furfural sont inférieures avec les chips en comparaison avec des staves quelque soit l'origine du bois (américain ou français). Aucune différence n'est observée entre le bois d'origine américaine ou française contrairement à l'observation de Perez-Coello et al (2000) qui indiquent des concentrations plus importantes en composés furaniques lorsque le vin est au contact de bois d'origine américaine. Dans le cas de la modalité barrique, une augmentation importante de la concentration en furfural est observée du début de l'essai jusqu'au moment de la mise en bouteille (point 3). Après la mise en bouteille, pendant la période de garde, sa concentration diminue comme pour la plupart des modalités testées. Dans le cas du 5-méthylfurfural, il existe la même incidence pour la modalité barrique, une augmentation de la concentration lors de l'élevage en barrique, suivie d'une diminution après la mise en bouteille. La présence des copeaux de bois (chips XOV Fr, chips XOV US, ministaves XOV Fr) entraîne l'extraction du 5-méthylfurfural, qui après la sortie des copeaux diminue en concentration jusqu'à disparaître. Ce phénomène a été observé par d'autres auteurs (Fernández de Simón et al., 2003, 2008 ; Perez-Coello, 2000). La disparition de ces composés est attribuée à leur participation dans de nombreuses réactions qui se produisent durant

l'élevage comme la formation d'alcool furfurylique (Spillman et al., 1998). Cette transformation serait fonction de nombreux paramètres comme le pH, la température et une activité biologique résiduelle dans le vin (Ferreira et al., 2006, Fernandez de Simon et al., 2010). Les concentrations retrouvées sont nettement au-dessous du seuil de perception (15mg.L^{-1} pour le furfural et $90\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le 5-méthylfurfural (Cutzach et al., 2000)) mais certains auteurs évoquent une synergie sensorielle avec les whisky-lactones. Rodriguez et al. (2008) considèrent que les concentrations en furfural et 5-méthylfurfural sont fonction du degré de chauffe du bois plus que de l'origine du bois de chêne. Lors de la chauffe, la dégradation progressive des polymères glucidiques du chêne (hémicelluloses) est à l'origine de sa formation. Ces molécules se retrouvent dès la chauffe moyenne, mais les quantités intéressantes apparaissent à des niveaux de chauffe intense. Dans le cas des modalités testées, les copeaux et la barrique étaient issues de chauffe moyenne.

La figure suivante montre la concentration en furfural par m^2 de surface de contact et par gramme de copeaux après deux ans de mise en bouteille.

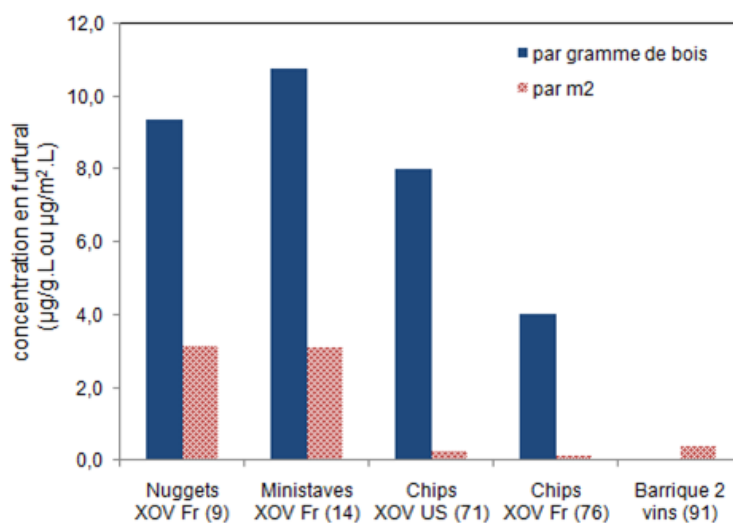


Figure 5.22. Concentrations en furfural dans le vin par gramme de copeaux ou par m^2 de surface de contact avec les copeaux ou la barrique après deux ans de mise en bouteille.

- Les wiskylactones : trans- et cis wiskylactones (β -methyl- γ -octalactone)

La figure 5.23 présente les résultats obtenus pour les différentes modalités du vin initial (point 1) jusqu'à 2 ans (point 5). Le vin est en contact avec la barrique jusqu'au point 3 alors que les copeaux sont sortis au point 2.

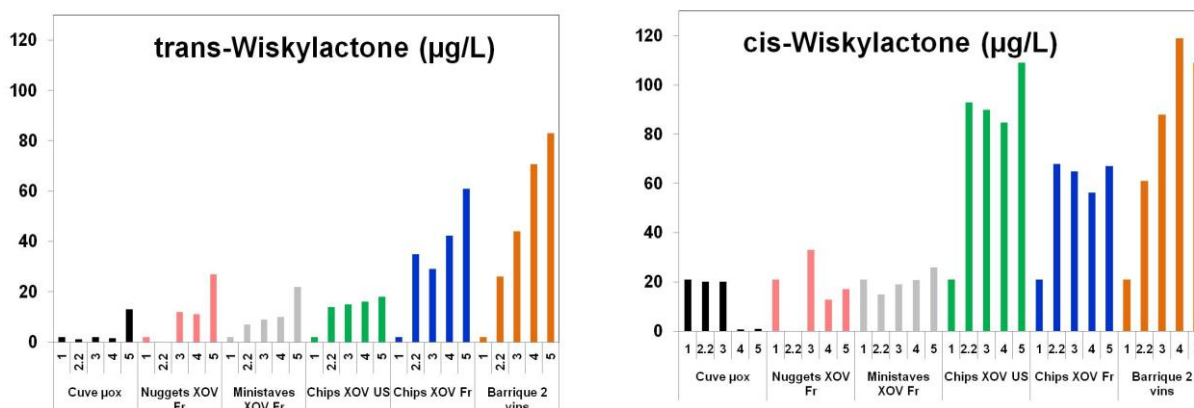


Figure 5.23. Concentrations en *trans*- et *cis*-whiskylactone dans le vin dans le temps pour les différentes modalités

La présence de whiskylactone dans le vin n'est dû qu'au contact bois/vin : ce composé est extrait dans le vin pour les modalités avec présence de copeaux de bois et celle avec la barrique. Plus particulièrement, dans le cas de la forme *trans*, le changement est plus important pour les chips XO Fr et la barrique (chêne d'origine française) et dans le cas de la forme *cis*, la concentration va augmenter à l'ajout de chips (XOV Fr, XO Fr). La barrique correspond à la modalité qui permet d'apporter le plus de whiskylactones (concentration totale de $192\mu\text{g.L}^{-1}$). Des concentrations très variables sont reportées dans la littérature (de $0,01\mu\text{g.g}^{-1}$ jusqu'à plus de $100\mu\text{g.g}^{-1}$) avec de très forts écarts types par rapport aux valeurs moyennes. Cette observation peut être due au fait que la présence des whiskylactones serait très sensible au traitement du bois (Chatonnet et Dubourdiou, 1998 ; Cadahía et al., 2003 ; Fernandez de Simon et al., 2010). Avec la modalité barrique, il est possible d'observer que la concentration en whiskylactones est fonction de temps de contact vin/bois (point 1 à 3). Les résultats montrent qu'il y a plus de *cis*-whiskylactone dans le cas des chips XO Fr par rapport aux chips XO US et inversement pour la forme *trans*-whiskylactone. Cette observation est en accord avec la provenance du bois (chêne américain ou chêne français). En effet, plusieurs auteurs indiquent que le rapport des concentrations « *cis/trans* » dans un vin permet de connaître l'origine du bois de chêne utilisé pour le boiser. Après deux ans de mise en bouteille, le rapport *cis/trans* pour les chips provenant de chêne américain est de 6 alors qu'il est compris entre 1,1 et 1,3 pour les modalités ayant utilisé un bois de chêne d'origine française (chips, ministaves et barrique). Dans le cas des nuggets, le rapport est plus bas (0,6). Rodriguez et al. (2009), en comparant trois provenances de bois de chêne et deux chauffés, ont trouvé des rapports de 7 pour les chips d'origine américaine et de 1,5 à 2,2 pour celles d'origine française. La concentration en *trans*-

whiskylactone est en dessous du seuil de perception qui est de $122\mu\text{g.L}^{-1}$ sur les vins doux naturels d'après Cutzach et al. (2000) et $32\mu\text{g.L}^{-1}$ sur les vins rouge ou en solution modèle d'après Rodriguez et al. (2009) sauf pour la barrique et les chips XOV Fr. De même, les modalités chips et barrique permettent d'obtenir des concentrations en *cis*-whiskylactone (70 à $120\mu\text{g.L}^{-1}$) au dessus du seuil de perception ($74 \mu\text{g/L}$) (Rodriguez et al., 2009). Les concentrations mesurées en whiskylactones sont relativement faibles par rapport à celles trouvées par d'autres auteurs. Ceci est du à la quantité de copeaux ajoutés qui est faible et au fait que la barrique utilisée est une barrique de deux ans. Il a été montré par Chatonnet et Dubourdieu (1998) que la concentration en lactones extraites est plus importante sur des barriques neuves et que celle-ci est dépendante des variations de température. Même au dessous des concentrations de perception, les whiskylactones peuvent contribuer à la complexité aromatique des vins par des synergies ou des effets additifs avec d'autres molécules comme les aldéhydes furaniques. Par ailleurs, Spillman et al. (1998) suggèrent que le caractère vanillé prononcé dans les vins issus d'élevage en présence de chêne américain est plus corrélé avec la concentration en *cis*-whiskylactone qu'avec la concentration en vanilline.

Les figures 5.24, 5.25 et 5.26 représentent les concentrations (*trans*, *cis* et totale en whiskylactones) après deux ans de mise en bouteille par gramme de copeaux introduit et par m^2 de surface de contact avec le vin.

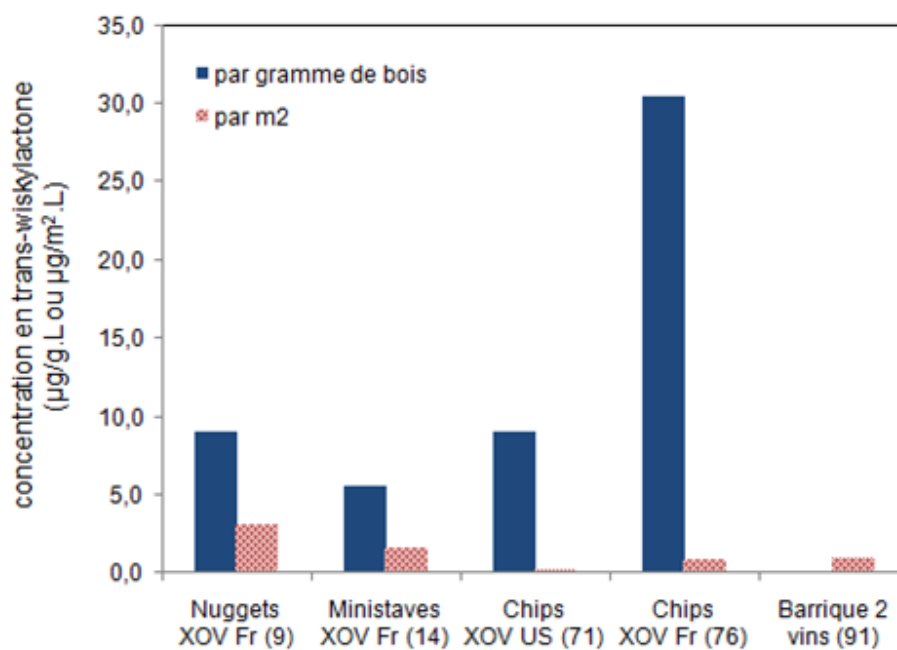


Figure 5.24. Concentrations en *trans*-whiskylactone par gramme de copeaux ou par m^2 de surface de contact pour les différentes modalités

Pour une même qualité de bois (chêne français chauffe moyenne), la concentration en *trans*-wiskylactone par m² varie suivant les copeaux introduits. Elles sont plus élevées que la concentration par m² issue de la barrique usagée de deux ans. La concentration par m² pour le vin issu de l'élevage avec des copeaux d'origine américaine est plus faible. Par contre, pour les concentrations calculées par gramme, il semblerait que les concentrations mesurées soient fonction de la taille des copeaux. Plus les copeaux sont petits, plus la concentration en *trans*-wiskylactone par gramme est importante.

Les concentrations en *cis*-wiskylactone par gramme (figure 5.25) sont similaires pour les nuggets et les ministaves ; la même observation peut être faite pour les chips XOV US et Fr. Les concentrations par gramme sont plus importantes pour les chips que pour les plus gros morceaux de copeaux.

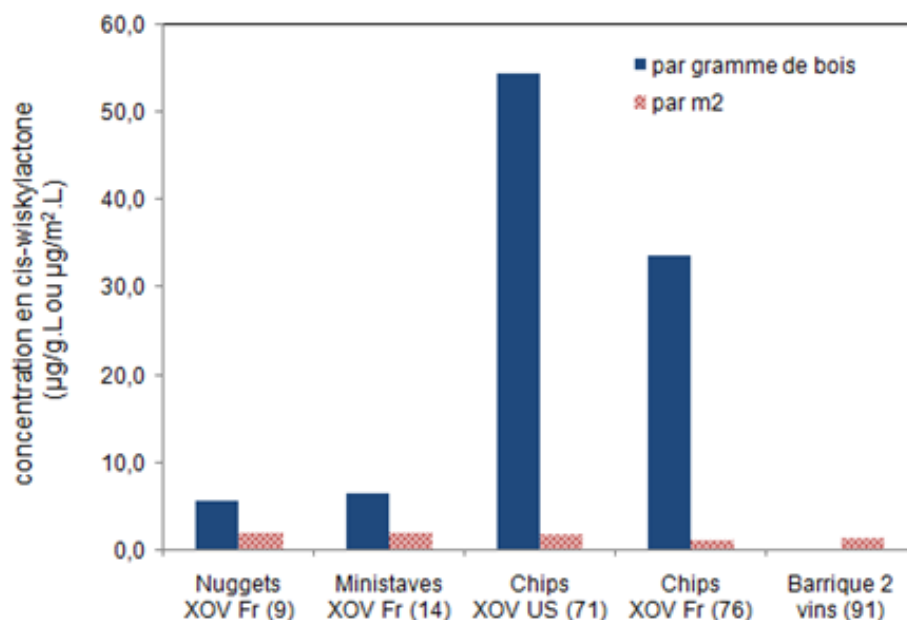


Figure 5.25. Concentrations en *cis*-wiskylactone par gramme de copeaux ou par m² de surface de contact pour les différentes modalités

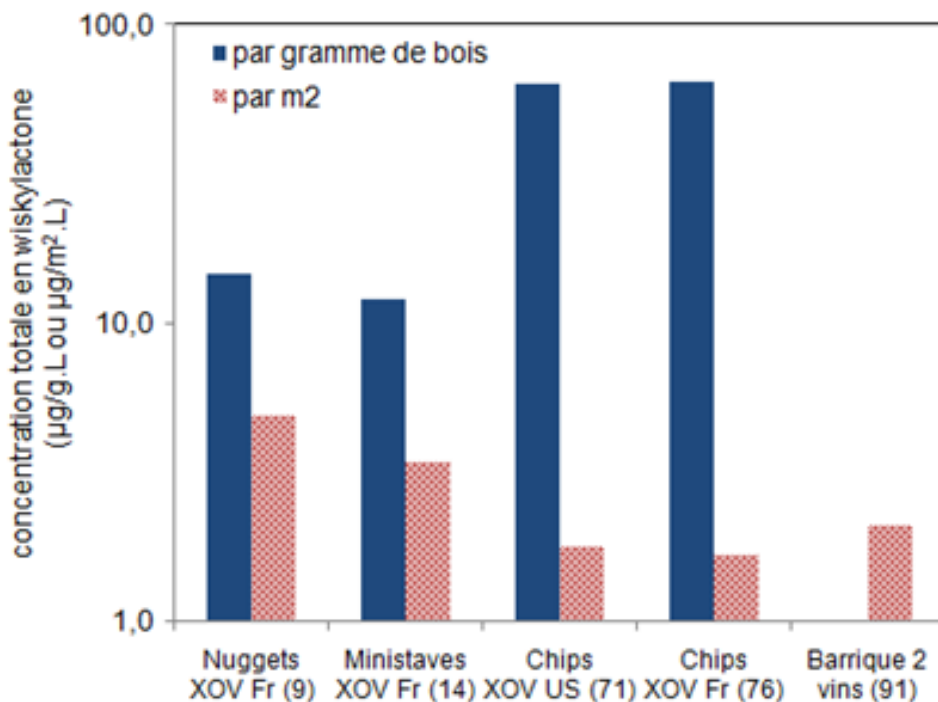


Figure 5.26. Concentrations totales en wiskeylactones par gramme de copeaux ou par m² de surface de contact pour les différentes modalités

La concentration totale en *trans* et *cis*-wiskeylactones, que ce soit par gramme ou par m², est identique pour les chips XOV US et Fr.

- Les phénols volatils : gaïacol, eugénol, isoeugénol, syringol, 4-allylsyringol

La figure 5.27 présente les concentrations en phénols volatils pour les différentes modalités testées.

La concentration en gaïacol augmente au cours du temps pour toutes les modalités. Elle varie entre 8 et 12µg.L⁻¹ lorsque le vin est mis au contact du bois et apparaît légèrement plus importante dans le cas du vin mis au contact des chips XOV provenant du bois de chêne d'origine américaine. Rodriguez et al. (2009) indiquent que seul le gaïacol est présent dans le vin initial à une concentration de 10µg.L⁻¹ par rapport aux autres phénols volatils qui ne sont présents que lorsque le vin est mis au contact du bois. Bien que le vin initial contienne du vin de presse boisé, les concentrations en syringol retrouvées dans notre expérimentation semblent déjà importantes dans le cas de la cuve micro-oxygénée. Ceci n'est pas le cas pour les autres molécules (eugénol, isoeugénol et allylsyringol) qui doivent provenir exclusivement du contact avec le bois. Ces composés sont formés par la thermo-dégradation de la lignine lors de la chauffe du bois.

La concentration en eugénole est nettement plus importante pour la modalité barrique. Dans le cas des copeaux, les concentrations en eugénole et isoeugénole sont les plus importantes pour le vin mis en contact avec les chips XOVS US. Il semblerait par ailleurs que les concentrations soient fonction de la taille des copeaux comme l'ont aussi montré Fernandez de Simon et al. (2010). L'eugénole et le gáicacol sont les phénols volatils les plus importants en raison de leurs propriétés aromatiques, avec des seuils de perception de 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et 75 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivement (Boidron et al., 1988 et 1998). Comme pour les autres composés, ces phénols volatils n'atteignent pas les concentrations de perception sensorielle. Cependant, ils peuvent exercer une influence sensorielle, par des effets additifs ou synergiques, contribuant ainsi aux notes épicées et fumées. Le gáicacol et l'eugénole seraient les seuls composés dont la concentration est seulement fonction de l'origine du bois contrairement aux autres qui dépendraient à la fois de l'origine et du niveau de chauffe du bois (Rodriguez et al., 2008). Dubernet et al. (2009) indiquent cependant que les concentrations du gáicacol et du 5-méthylgáicacol, donnant des notes fumées et grillées, seraient fonction de la chauffe du bois car ils proviennent de la dégradation de la lignine.

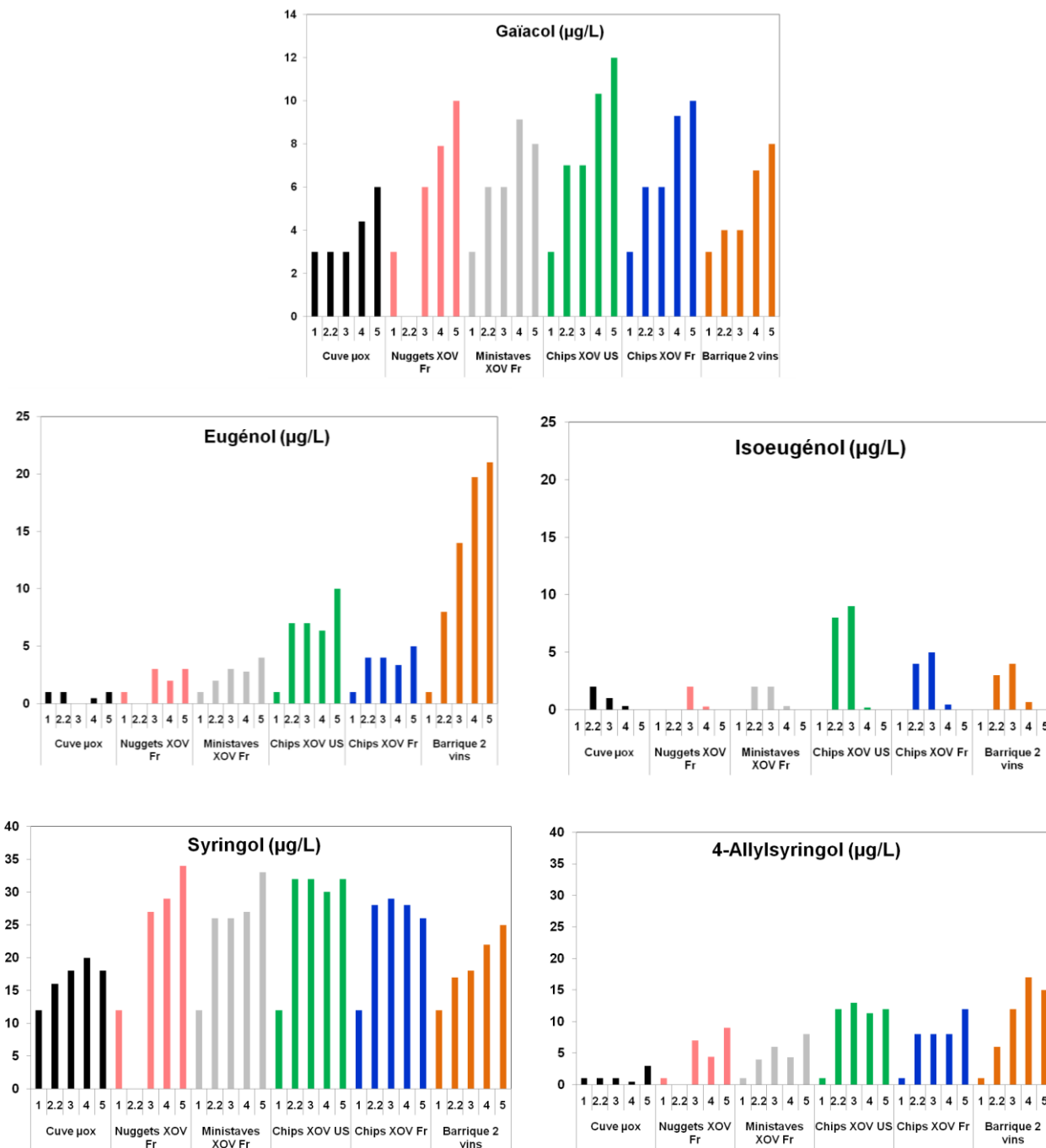


Figure 5.27. Concentrations en phénols volatils

En ce que concerne le syringol et le 4-allylsyringol, leurs concentrations augmentent à l'ajout des copeaux de bois ; pour les autres modalités (cuve micro-oxygénée et barrique), la variation de syringol est non-significative. La concentration en 4-allylsyringol est la plus importante pour la modalité barrique.

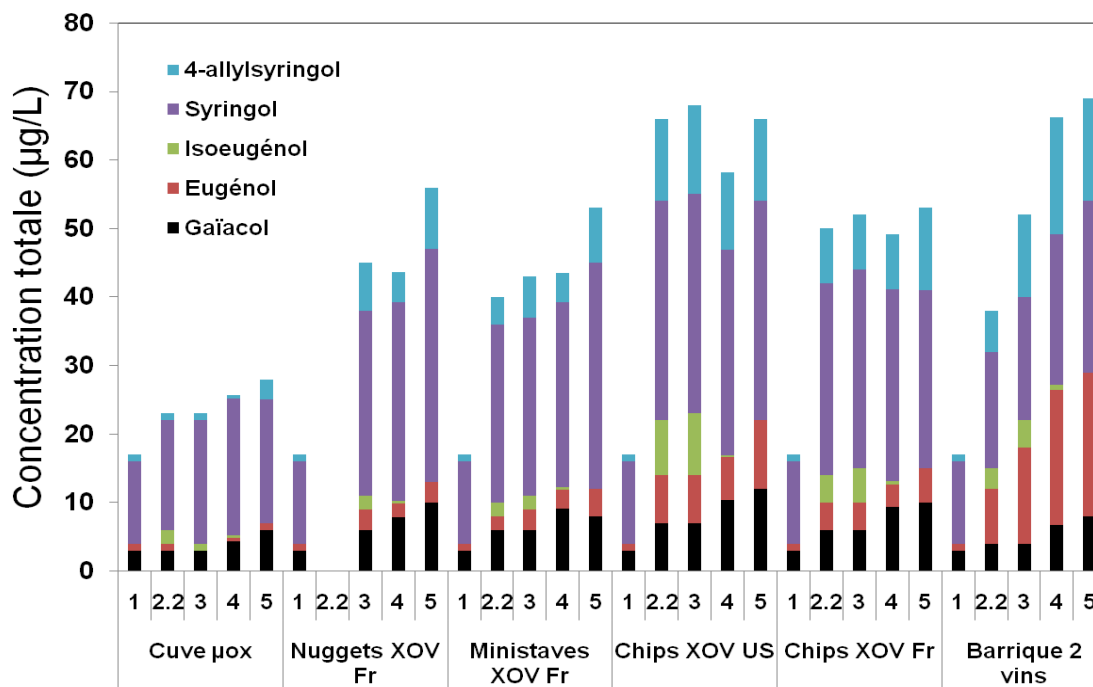


Figure 5.28. Concentrations totales en phénols volatils (gaïacol, eugénol, isoeugénol, syringol et 4allylsyringol)

La figure 5.28 représentant la somme des concentrations en phénols volatils montre que l'utilisation de chips XO US à 2g.L^{-1} permet d'obtenir la même concentration totale, la plus élevée, qu'avec une barrique usagée de 2 ans. Dans l'hypothèse où il est souhaité une concentration plus importante, il faudra utiliser une quantité plus grande de chips ou une barrique neuve ou de un an d'âge. Il semblerait que pour une même origine de bois, la concentration totale soit fonction de la taille des copeaux pour une même concentration ajoutée. Plus les copeaux sont petits, plus les concentrations sont importantes deux ans après la mise en bouteille. Il n'y a pas de diminution de la concentration dans le temps.

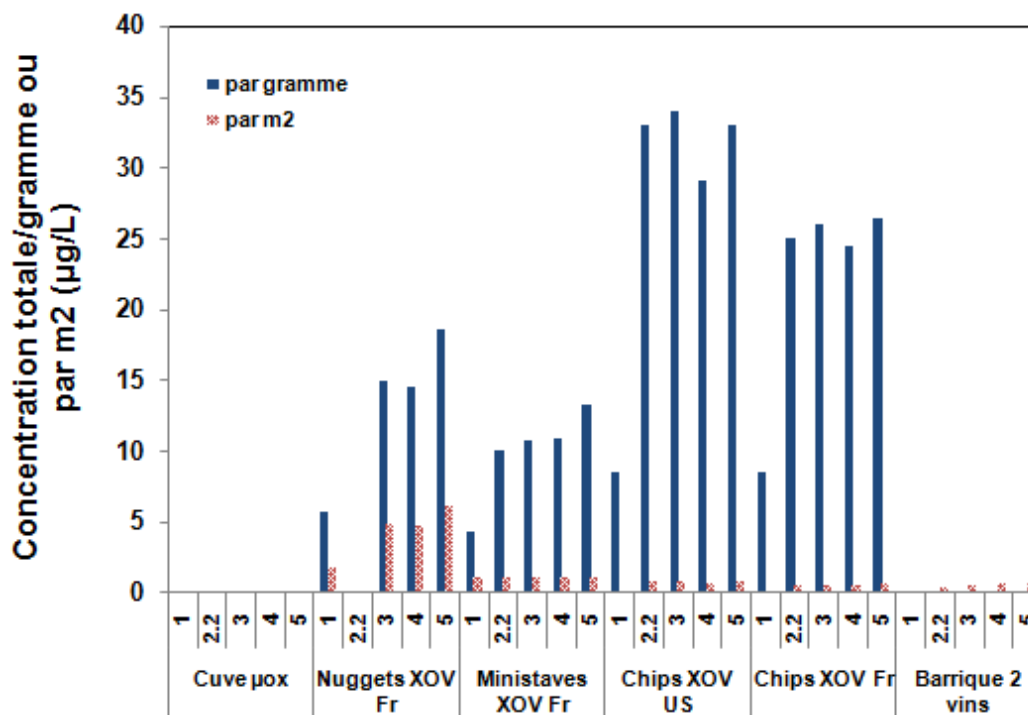


Figure 5.29. Concentrations totales en phénols volatils par gramme de copeaux ou par m²

Le calcul de la concentration totale par gramme montre que l'extraction des phénols volatils est fonction de la dimension des copeaux : l'extraction est plus importante par gramme pour les copeaux les plus petits (chips) ; viennent ensuite les nuggets et enfin les ministaves (figure 5.29). Par contre, il n'y a pas de relation avec la concentration par m² de surface de contact avec le vin. Il est probable que lors de la chauffe, le gradient de température créé entre la surface et l'intérieur des copeaux soit un paramètre important. Il est important pour les chips et le plus faible pour les ministaves. Ainsi, la production des composés issus de la lignine serait plus important pour les petits copeaux.

- Les aldéhydes phénols ou aldéhydes benzoïques : vanilline, acétovanilline, le syringaldéhyde

Suite au contact des copeaux de bois ainsi que pour la modalité barrique, la concentration de la vanilline augmente, puis diminue dans le temps après la mise en bouteille (figure 5.30). Aucune modification significative n'a été observée dans le cas de l'acétovanilline ; celle-ci ne semble pas extraite des bois. Rodriguez et al. (2009) montrent que la concentration en vanilline dans les vins

rouges est dépendante du type de bois alors que Fernandez de Simon et al. (2010) ont trouvé un effet combiné du type de bois et de la taille des copeaux utilisés. Dans les modalités testées, il ne semble pas y avoir d'incidence ni de la taille des copeaux ni de l'origine géographique du bois après deux ans de mise en bouteille.

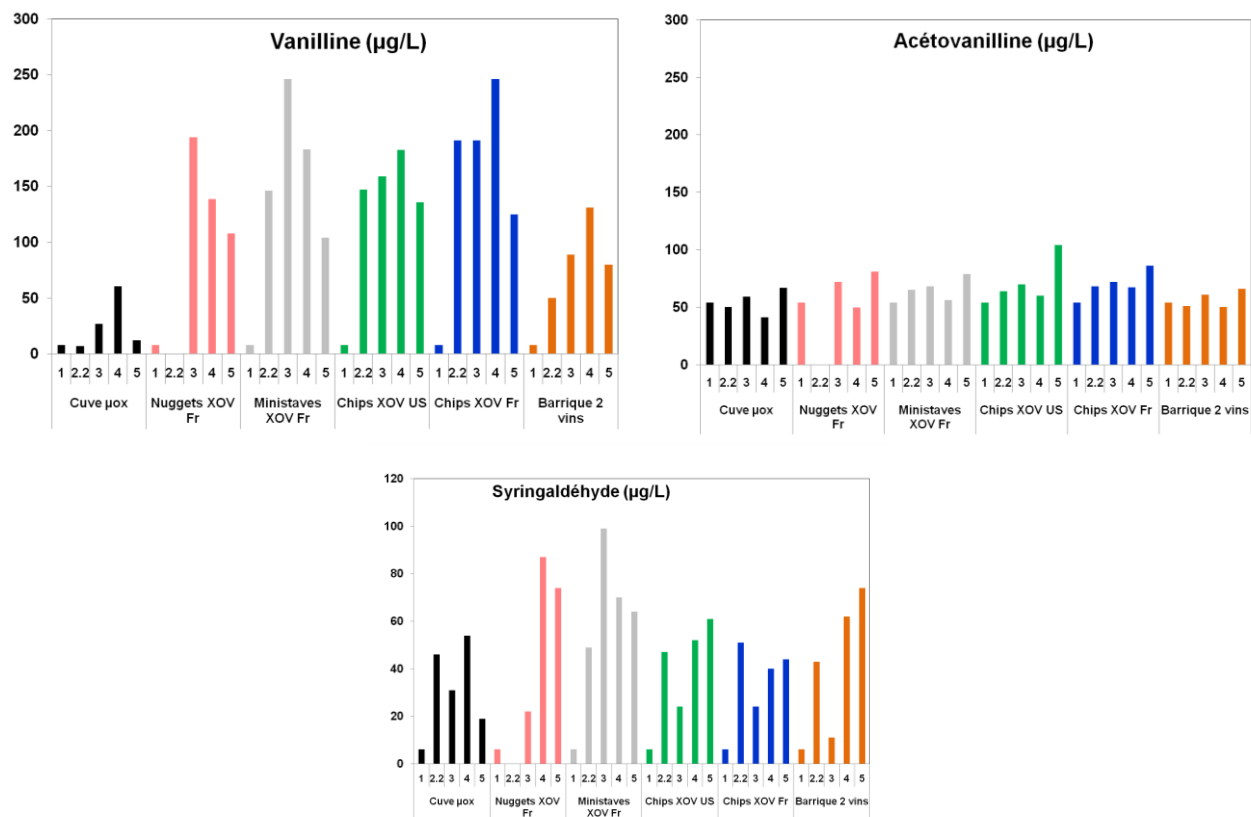


Figure 5.30. Concentrations en aldéhydes phénols

La concentration en vanilline extraite des barriques de deux vins est plus faible que celle obtenue avec les copeaux. Le degré de chauffe serait le paramètre essentiel sur l'extraction de la vanilline. Un maximum de vanilline serait obtenu avec des bois issus de chauffe moyenne ou moyenne forte. Pour des chauffes plus importantes, la vanilline serait en partie dégradée (Fernandez de Simon et al., 2010). Les aldéhydes phénoliques peuvent participer à de multiples réactions dans les vins qui influencent leur évolution durant le vieillissement. Par exemple, des produits de condensation ont été décrits comme résultant d'une réaction directe des aldéhydes phénoliques (vanilline et syringaldéhyde) avec les flavanols et les anthocyanes, contribuant à l'évolution de la couleur du vin et à celle de son astringence (Sousa et al., 2007 ; Nonier Bourden, 2008). Cutzach et al. (2000), indiquent que les concentrations en vanilline dans des vins doux naturels augmentent avec le temps

uniquement lorsqu'il y a des conditions d'oxydation pendant l'élevage en barrique. Les concentrations retrouvées pour les trois molécules analysées sont au-dessous de leurs seuils de perception respectifs : $320\mu\text{g.L}^{-1}$, $1000\mu\text{g.L}^{-1}$, $50\,000\mu\text{g.L}^{-1}$). Le syringaldéhyde contribue peu à l'arôme des vins mais la vanilline joue un rôle important même à des concentrations inférieures à son seuil de perception par des effets synergiques ou additifs avec d'autres molécules. Le caractère vanillé des vins n'est cependant pas relié directement avec la concentration en vanilline mais plutôt avec la concentration en *cis*-wiskylactone (Spillman et al., 1998).

➤ Une phénylcétone : acétosyringone

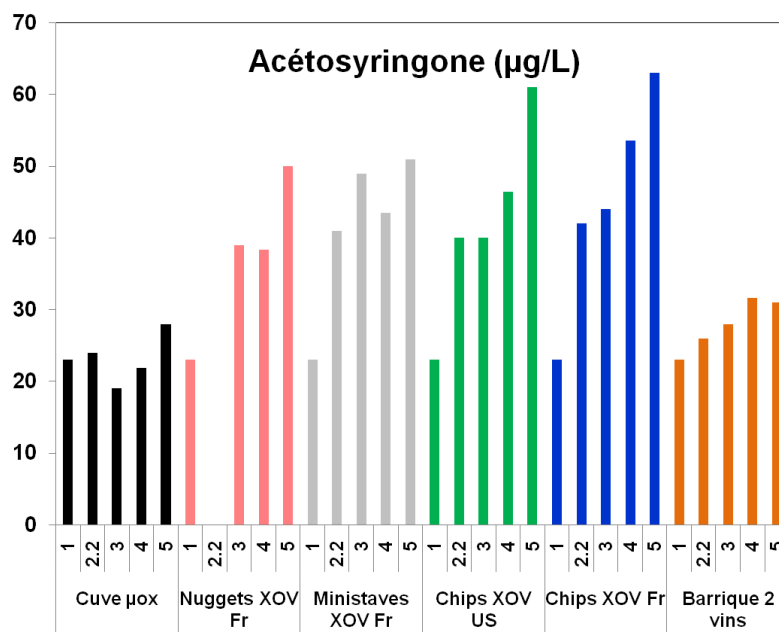


Figure 5.31. Concentrations en acétosyringone dans les vins pour les différentes modalités

Les concentrations en acétosyringone (1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)ethanone) augmentent avec le temps quelles que soient les modalités testées (figure 5.31). Les plus fortes concentrations sont obtenues avec les copeaux comparativement à la condition cuve micro-oxygénée et à la barrique qui présentent des valeurs similaires. Les chips permettent d'obtenir les concentrations les plus élevées comparativement aux nuggets et aux ministaves. L'acétosyringone doit provenir de la dégradation des précurseurs (polyphénols) (Chatonnet, 1991) et apparaît, comme toute cette classe de cétones, au cours du chauffage du bois. Il est cependant difficile de comprendre l'augmentation qui se poursuit au cours du temps en bouteille.

Effet de l'oxygène sur les composés volatils

Il est difficile de vraiment comparer l'effet de l'oxygène sur l'évolution des composés volatils car aucune modalité sans micro-oxygénation n'a été mise en bouteille. Il est cependant possible d'évaluer l'évolution des différents vins par rapport au vin initial non micro-oxygéné. Cette comparaison est effectuée pour trois modalités : vin micro-oxygéné (9mg d'oxygène.L⁻¹), chips XOV Fr (9,1mg.L⁻¹) et barrique (11 mg.L⁻¹) (figure 5.32).

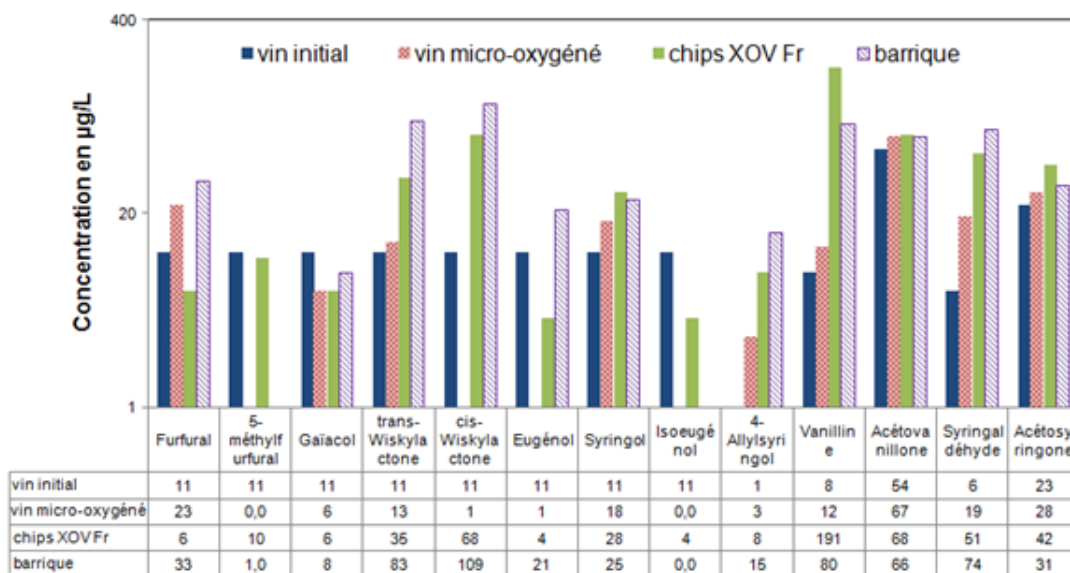


Figure 5.32. Comparaison de trois modalités après deux ans de mise en bouteille (cuve inox micro-oxygénée, chips XOV Fr et barrique) avec le vin initial non micro-oxygéné

Quelques composés volatils sont en concentrations significativement plus importantes dans la cuve micro-oxygénée par rapport au vin initial : furfural, syringol, 4-allylsyringol, vanilline, acétovanillone et syringaldéhyde. Par contre, certains disparaissent entièrement avec la micro-oxygénation : 5-méthylfurfural, cis-wiskylactone, eugénoï et iso-eugénoï. Seule la concentration en gaïacol diminue par rapport au vin initial. Les autres ne semblent pas affectés par la micro-oxygénation seule. Rodriguez et al. (2008) ont montré que seuls la vanilline et le syringaldéhyde étaient affectés directement par la micro-oxygénation. Cutzach et al. (2000) ont montré que les concentrations dans les vins doux en furfural, sotolon, wyskylactones et vanilline augmentaient dans les vins élevés en barrique en présence d'oxygène. L'effet de la micro-oxygénation avant la fermentation malolactique ne serait détectée que pour deux composés : la vanilline et le syringaldéhyde.

- Analyses sensorielles

Les résultats des analyses sensorielles sont présentés dans la figure 5.33. Les vins ont été caractérisés au nez et en bouche par rapport à divers paramètres (du caractère moins marqué à très marqué). Ils ont été classés par ordre de préférence croissante (du meilleur au moins bon).

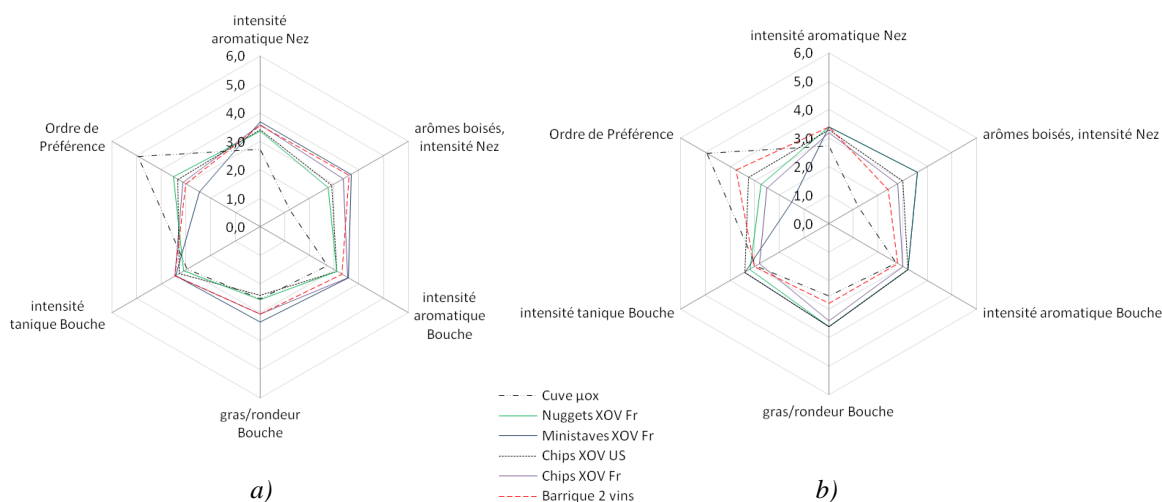


Figure 5.33. Analyses organoleptiques des vins :
 a - à la mise en bouteille (point 3)
 b - en période de conservation en bouteille, après 15 mois d'essai (point 4)

L'apport d'oxygène aux vins couplé à l'ajout de bois a enrichi les vins en arômes boisés et les vins ainsi obtenus sont plus riches en intensité aromatique ; ils ont aussi plus de gras/rondeur en bouche. Ces résultats, obtenus lors de deux dégustations, mettent en évidence les préférences du jury pour les modalités boisées ; ainsi la cuve ayant été seulement micro-oxygénée se place en dernière position de préférence. La modalité la plus appréciée par le jury est la modalité avec l'ajout de ministaves XOV Fr.

5.2.3.4. Considération économique

Hormis l'intérêt œnologique que suppose l'emploi de la micro-oxygénation couplée à l'ajout de copeaux de bois, il y a un autre intérêt à cette pratique : il s'agit de la diminution de coût d'élevage des vins par rapport à la barrique.

Le prix d'une barrique bordelaise de 225 litres est de l'ordre de 500 à 600 € HT. La capacité de la barrique à permettre des échanges physico-chimiques avec le vin est estimée en moyenne à 3 ans. Au-delà de cette période, la barrique devient un contenant n'apportant plus rien de bénéfique aux vins et parfois même apportant certains défauts (sécheresse des tanins, contaminations microbiologiques). Compte tenu des frais d'entretien et du coût d'achat, le prix de revient de la barrique de chêne français est estimé entre 1 et 1,5 € HT par litre de vin (DRIRE Aquitaine, 2006). Ainsi, l'intérêt du point de vue économique de l'élevage du vin sur copeaux de bois couplé à la micro-oxygénation a été estimé.

- Coût de l'équipement de micro-oxygénation

A titre d'exemple, le prix de vente au moment de l'essai pour l'équipement S.A.En. de 4000 5/5 - était de 6.694,00 €/unité HT et pour les diffuseurs en céramique - 191,00 €/unité HT. Les coûts de revient de cet équipement ont été calculés en tenant compte du prix de vente et d'un amortissement sur une durée de 5 ans pour l'unité de dosage et deux ans pour les diffuseurs céramiques.

Au coût de la micro-oxygénation doit être rajouté le coût de l'oxygène incorporé. Ainsi, le gaz employé pour la micro-oxygénation est de l'oxygène pur à partir d'une bouteille sous pression : Alphagaz 1, contenant 10,6 m³ d'O₂, pour un prix de 103,04 €/unité HT. Connaissant le prix de la bouteille d'oxygène et la quantité d'oxygène apportée par la micro-oxygénation, le coût du gaz employé peut être déterminé. La quantité d'oxygène dans la bouteille est de: $10600(L) \cdot 32(g) / 22,4(L) \cdot 1000 = 15142857,14$ mg d'O₂ par bouteille.

- Coût de l'utilisation des copeaux de chêne

Pour les modalités avec copeaux de bois, le coût d'utilisation des copeaux de chêne est rajouté. Les données sont communiquées par le fournisseur de copeaux : Martin Vialatte Œnologie (tableau 5.14).

Tableau 5.14. Coût des copeaux de chêne

Produits	Quantités apportées, g.L ⁻¹	Coût d'utilisation, €.hL ⁻¹
Chips XOV Fr	2	1,00 à 1,50
Chips XOV Us	2	1,00 à 1,50
Ministave XOV Fr	4	4,00 à 4,50
Nuggets XOV Fr	3	3,00 à 3,50

- Coût par modalité

Dans le tableau 5.15 sont représentés les coûts de la micro-oxygénation calculés à partir des équipements commercialisés par la société PARSEC et selon différents schémas possibles d'installation.

Tableau 5.15. Coût de revient et prix à la bouteille de la micro-oxygénation, selon l'équipement et le volume de vin à micro-oxygéner

Équipement, €·hL ⁻¹	100 hL		200 hL		500 hL	
	Coût de revient	Prix à la bouteille	Coût de revient	Prix à la bouteille	Coût de revient	Prix à la bouteille
Oxygénus Plus / 1 cuve	4,93	0,037	2,46	0,018	0,96	0,007
S.A.En 4000 P1 / 1 cuve	6,86	0,051	3,43	0,026	1,37	0,010
S.A.En 4000 P2 / 2 cuves	4,50	0,034	2,25	0,017	0,90	0,007
S.A.En 4000 1/5 / 1 cuve	8,58	0,064	4,29	0,032	1,72	0,013
S.A.En 4000 2/5 / 2 cuves	5,49	0,041	2,74	0,021	1,09	0,008
S.A.En 4000 3/5 / 3 cuves	4,46	0,033	2,23	0,017	0,89	0,007
S.A.En 4000 4/5 / 4 cuves	3,94	0,030	1,97	0,015	0,79	0,006
S.A.En 4000 5/5 / 5 cuves	3,63	0,027	1,81	0,014	0,72	0,005
S.A.En 4000 1/15 / 1 cuve	10,96	0,082	5,48	0,041	2,19	0,016
S.A.En 4000 5/15 / 5 cuves	4,11	0,031	2,05	0,015	0,82	0,006
S.A.En 4000 10/15 / 10 cuves	3,25	0,024	1,63	0,012	0,65	0,005
S.A.En 4000 15/15 / 15 cuves	2,96	0,022	1,48	0,011	0,59	0,004

Dans ce calcul, sont pris en considération les coûts d'achat de matériel, et non les autres coûts auxiliaires, ces coûts auxiliaires variant d'une propriété à l'autre.

L'utilisation de la technique de micro-oxygénation, associée à l'apport de copeaux de chêne pendant l'élevage, est beaucoup moins coûteuse qu'une technique traditionnelle d'élevage en barrique. Ainsi l'élevage en barrique s'élève à 81,48 € par hL. Les calculs effectués montrent qu'en fonction de l'équipement et de la modalité choisie pour l'apport d'oxygène, le coût de revient varie. Par exemple dans le cas de la cuve de 100 hL de vin, le coût varie de 2,96 à 10,96 €·hL⁻¹. Les systèmes prévus

pour être employés sur plusieurs cuves et de grands volumes de vin sont plus coûteux en cas d'utilisation sur petits volumes de vin et un nombre moins important de cuves. Dans le cas de l'utilisation du système S.A.En 4000 x/15 sur une seule cuve, le prix de revient sera de 10,96 €.hL⁻¹, tandis que sur 5 cuves le prix de revient ne sera plus que de 4,11 €.hL⁻¹. L'utilisation du système à 15 sorties permet encore de réduire le coût à 2,96 €.hL⁻¹.

Le volume de vin a aussi une incidence sur la réduction ou l'augmentation des coûts de production. Si le système de micro-oxygénation S.A.En 4000 5/5 est employé sur 5 cuves de 100 hL, le coût de revient est estimé à 3,63 €.hL⁻¹. Pour 5 cuves de 200 hL, le coût de la micro-oxygénation n'est plus que 1,81 €.hL⁻¹ et pour 5 cuves à 500 hL le coût descend encore à 0,72 €.hL⁻¹. Le prix de revient de la micro-oxygénation sur le prix de la bouteille varie en fonction du système choisi. La fourchette du prix de revient pour un volume de cuve de 100 hL est de 0,022 à 0,037 €.hL⁻¹.

D'un point de vue des coûts de production, sur la décision de la mise en place de la technique de micro-oxygénation, les facteurs à prendre en compte sont : le volume de vin à micro-oxygéner ou le nombre de cuves afin de choisir l'équipement le mieux adapté.

5.2.4. CONCLUSIONS

L'effet conjugué de l'apport maîtrisé en continu de l'oxygène couplé à l'interaction du bois avec le vin entraîne des modifications analytiques et organoleptiques sur ce dernier. Ainsi, le contact bois/vin durant quelques semaines apporte au vin des composés spécifiques à un élevage de longue durée en barrique et l'apport en continu de l'oxygène sert comme catalyseur à ces réactions. Les effets physico-chimiques sur le vin continuent après la sortie des copeaux de bois et l'arrêt de la micro-oxygénation. Dans les modalités testées, une diminution des anthocyanes, qui sont impliquées dans des réactions de polymérisation, est observée. Les modifications structurales des anthocyanes et des tanins ont des conséquences sur les évolutions chromatiques des modalités. La diminution en concentration des anthocyanes libres induit une diminution de l'intensité colorante. La couleur du vin évolue vers les composantes jaune-rouge. Sous l'influence de l'oxygène, les tanins augmentent en taille en raison de leur polymérisation. La présence du bois a une incidence sur les composés aromatiques apportés au vin. Ainsi, plusieurs composés volatils passent du bois au vin et vont l'enrichir en arômes caractéristiques boisés. Cette incidence se retrouve lors des dégustations effectuées dans le cadre de cette étude. Les modalités boisées sont préférées à la modalité non-boisée. Dans le cas de la modalité barrique, une augmentation importante de la concentration en

furfural est observée du début de l'essai jusqu'au moment de la mise en bouteille. Après la mise en bouteille, pendant la période de garde, sa concentration diminue comme pour la plupart des modalités testées. Dans le cas du 5-méthylfurfural, il existe la même incidence pour la modalité barrique, une augmentation de la concentration lors de l'élevage en barrique, suivie d'une diminution après la mise en bouteille. La présence des copeaux de bois (chips XOV Fr, chips XOV US, ministaves XOV Fr) entraîne l'extraction du 5-méthylfurfural, qui après la sortie des copeaux diminue en concentration jusqu'à disparaître. La présence de whiskylactones dans le vin n'est dû qu'au contact bois/vin : ce composé est extrait dans le vin pour les modalités avec présence de copeaux de bois et celle avec la barrique. Plus particulièrement, dans le cas de la forme *trans*, le changement est plus important pour les chips XOV Fr et la barrique (chêne d'origine française) et dans le cas de la forme *cis*, la concentration va augmenter à l'ajout de chips (XOV Fr, XOV US). La barrique correspond à la modalité qui permet d'apporter le plus de whiskylactone. Suite au contact des copeaux de bois ainsi que pour la modalité barrique, la concentration en vanilline augmente, puis diminue dans le temps après la mise en bouteille. Aucune modification significative n'a été observée dans le cas de l'acétovanilline. Il ne semble pas y avoir d'incidence ni de la taille des copeaux ni de l'origine géographique du bois après deux ans de mise en bouteille. La concentration en vanilline extraite des barriques de deux vins est plus faible que celle obtenue avec les copeaux. La concentration en gaïacol augmente au cours du temps pour toutes les modalités. Elle apparaît légèrement plus importante dans le cas du vin mis au contact des chips XOV provenant du bois de chêne d'origine américaine. La concentration en eugénol est nettement plus importante pour la modalité barrique. Dans le cas des copeaux, les concentrations en eugénol et iso-eugénol sont les plus importantes pour le vin mis en contact avec les chips XOV US. Il semblerait par ailleurs que leurs concentrations soient fonction de la taille des copeaux. Quelques composés volatils sont en concentrations significativement plus importantes dans la cuve micro-oxygénée par rapport au vin initial : furfural, syringol, 4-allylsyringol, vanilline, acétovanillone et syringaldéhyde. Par contre, certains disparaissent entièrement avec la micro-oxygénation : 5-méthylfurfural, *cis*-whiskylactone, eugénol et iso-eugénol. Seule la concentration en gaïacol diminue par rapport au vin initial. Les autres ne semblent pas affectés par la micro-oxygénation seule.

En ce qui concerne le coût de revient de la micro-oxygénation couplée à l'ajout des copeaux, cette technique apparaît comme peu coûteuse, tout en apportant une forte valeur ajoutée au produit.

CHAPITRE 6

NOUVELLE APPROCHE POUR LE TRANSFERT D'OXYGENE AU VIN. UTILISATION D'UN CONTACTEUR MEMBRANAIRE

RESUME	223
6.1. INTRODUCTION	224
6.1.1. Principe des contacteurs membranaires.....	224
6.1.2. Applications des contacteurs membranaires	226
6.2. MATERIEL ET METHODES	226
6.2.1. Contacteur membranaire	226
6.2.2. Solution étudiée	228
6.2.3. Paramètres opératoires étudiés	228
6.2.4. Fonctionnement en circuit fermé.....	228
6.2.4.1. Dispositif expérimental.....	229
6.2.4.2. Détermination du coefficient volumique de transfert $k_L a$	230
6.2.4.3. Détermination du coefficient de transfert de matière k_L	230
6.2.5. Fonctionnement en continu, dispositif expérimental.....	231
6.3. RESULTATS ET DISCUSSION	232
6.3.1. Fonctionnement en boucle.....	232
6.3.1.1. Coefficient volumique de transfert - $k_L a$	232
6.3.1.2. Coefficient de transfert de matière - k_L	233
6.3.1.3. Comparaison des résultats à la littérature	234
6.3.2. Fonctionnement en continu	236
6.3.3. L'oxygénation à l'échelle de procédé.....	238
6.3.3.1. Fonctionnement en continu	238
6.3.3.2. Fonctionnement en circuit fermé.....	239
6.4. CONCLUSIONS	241

RESUME

Une nouvelle méthode d'apport d'oxygène au vin à l'aide d'un contacteur membranaire gaz/liquide a été étudiée. Il s'agit d'un contacteur membranaire conçu avec des membranes poreuses hydrophobes, servant de séparateur physique entre les deux phases (gazeuse et liquide). Le transfert d'oxygène au liquide est réalisé par diffusion dans les pores des membranes.

Le contacteur membranaire peut être utilisé selon deux fonctionnements différents : en circuit fermé sur une cuve ou en circuit ouvert d'une cuve à une autre. Lors du fonctionnement en circuit fermé, le liquide est recirculé plusieurs fois dans le contacteur jusqu'à obtenir la concentration désirée en oxygène. La deuxième modalité correspond au fonctionnement en circuit ouvert (fonctionnement en continu) où le liquide passe une seule fois par le contacteur et la concentration à la sortie en oxygène est mesurée. Lors de fonctionnement en circuit fermé, le transfert d'oxygène au liquide s'améliore avec l'augmentation du débit de circulation de liquide. Par contre le débit de gaz influe peu sur le transfert d'oxygène au liquide – le transfert de gaz est limitée par la phase liquide. Le calcul des nombres adimensionnels (Sh, Re, Sc, Gz) montre que dans le cas étudié, les valeurs obtenues sont proches des résultats de la littérature (Wickramasinghe et al., 1992).

A partir des résultats obtenus lors d'un fonctionnement en circuit fermé et du fonctionnement en continu, il est possible d'envisager ce procédé à l'échelle industrielle. Ainsi, par exemple s'il faut apporter une quantité de 2 mg.L^{-1} d'oxygène (avec de l'oxygène pur) à 100 hL de vin, quantité recommandée par mois lors de l'élevage d'un vin rouge, en fonctionnement en circuit fermé, il faudrait 253 h à un débit de 50 mL.min^{-1} . Pour apporter cette quantité d'oxygène en utilisant de l'air sur le même volume de vin (100 hL), lors d'un fonctionnement en continu, le temps est de 185 h à un débit de 900 mL.min^{-1} . Ces valeurs sont fonction de la surface active des membranes donc de la dimension du contacteur utilisé. Les résultats présentés se rapportent à un contacteur de laboratoire.

6.1. INTRODUCTION

6.1.1. Principe des contacteurs membranaires

Les contacteurs membranaires sont des systèmes dans lesquels la membrane agit comme une barrière entre deux phases (A et B) : gaz/liquide ou liquide/liquide, permettant le transfert de masse des composants sans la dispersion d'une phase dans l'autre. Le principe des contacteurs membranaires est présenté sur la figure 6.1 (Roustan, 2003).

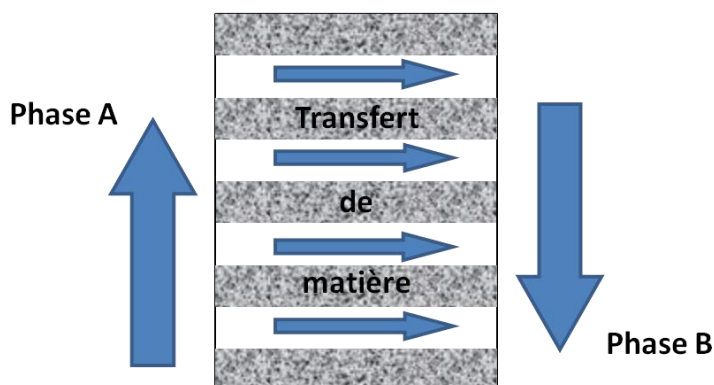


Figure 6.1. Principe des contacteurs à membrane

Le rôle de la membrane est de servir comme support à l'interface entre les deux phases et de favoriser le transfert de matière, par exemple de la phase A vers la phase B. Les deux phases restent en contact dans les pores de la membrane, où une interface est établie et le transfert des composés a lieu principalement par simple diffusion des solutés à travers les pores de la membrane (Gabelman et al., 1999). L'efficacité de la séparation est due à l'équilibre entre les phases et la force motrice du transfert est le gradient de concentration ou de pression partielle contrairement aux procédés membranaires classiques utilisant généralement une force de pression (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse).

Les membranes utilisées dans le contacteur membranaire ont une incidence sur l'efficacité du transfert en fonction de leurs caractéristiques chimiques (composition, nature hydrophobe ou hydrophile) et de leur structure (épaisseur, porosité). Les fonctions des membranes dans un module membranaire gaz/liquide sont :

- d'être un support de l'interface gaz/liquide
- d'éviter le passage de bulles dans la phase liquide
- d'éviter le passage de liquide dans la phase gaz.

En conséquence, dans un contacteur membranaire, des membranes mésoporeuses hydrophobes, avec un diamètre moyen des pores compris autour de 0,05 et 0,15 μm sont utilisées (Cabasso et al., 1977). Pour la fabrication des membranes, des matériaux organiques (polypropylène (PP), polyfluorure de vinylidène (PVDF), polytétrafluoroéthylène (PTFE), polyéthylène (PE)) ou minéraux (alumine, zircone) sont généralement employés (Roustan, 2003).

Une caractéristique importante pour les membranes est le point de bulle, qui correspond à la différence de pression minimale entre le gaz et le liquide au-delà de laquelle des bulles peuvent se détacher de la surface de la membrane. Ce point de bulle (ΔP) est relié aux propriétés structurelles des membranes (rayon de pore - r) et du liquide (tension superficielle - γ , angle de contact - θ). Il est déterminé à partir de la relation de Laplace (Peinemann et al., 2010):

$$\Delta P = 2\gamma \frac{\cos \theta}{r} \quad (1)$$

Pour un matériau donné et un liquide donné, plus les pores sont petits, plus le point de bulle est grand. Ainsi, pour avoir un point de bulle plus élevé et donc plus de possibilités sur la conception du procédé, il faut utiliser des membranes avec des diamètres de pores homogènes et de faibles dimensions.

Le tableau 6.1 présente les caractéristiques des membranes utilisées (membrane organique et membrane minérale) dans des contacteurs à membranes à l'échelle du laboratoire (Remize, 2002).

Tableau 6.1. Caractéristiques des membranes

Caractéristiques des membranes	Membrane organique	Membrane minérale
Référence fournisseur	Celgard 2400	Exekia
Matériau	Polypropylène	Alumine-Zircone
Géométrie	Fibre creuses	Tubes
Diamètre moyen des pores (μm)	0,02	0,05
Nombre des membranes	760	1
Diamètre externe (m)	$0,51 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$
Longueur (m)	0,12	0,25
Epaisseur (m)	$0,056 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Point de bulle (mbar)	45-60	110-130

6.1.2. Applications des contacteurs membranaires

Depuis quelques années, les contacteurs membranaires gaz/liquide sont de plus en plus utilisés dans plusieurs domaines : désoxygénation de l'eau pure dans la production d'eau ultrapure pour le domaine des semi-conducteurs (Nishikawa et al., 1995), ozonation pour la dépollution des eaux (Janknecht et al., 2000), contrôle de l'humidité dans l'air (Kneifel et al., 2006), purification des eaux usées (Cath et al., 2005), élimination de dioxyde de carbone dissous de l'eau (Mansourizadeh et al., 2010), nitrogénéation et désoxygénation de la bière en limitant les phénomènes de moussage (Trystram et al., 2007).

Dans le domaine du vin, ce procédé commence à être proposé. Ainsi, les contacteurs membranaires liquide/liquide sont employés pour la désalcoolisation partielle des vins. Diban et al. (2008) ont travaillé sur du vin et sur des solutions modèles de vin (10 à 13% TAV). Les auteurs ont démontré que le contenu en éthanol peut être réduit de la même quantité indépendamment de la concentration initiale du vin synthétique. Sur le vin, même si analytiquement certains arômes sont perdus pendant la désalcoolisation partielle, pour une diminution de 2 %vol d'éthanol, le panel de dégustateurs n'a pas perçu de différence entre le vin initial et le vin désalcoolisé (Souchon et al., 2007).

L'emploi de contacteurs membranaires dans le domaine de la micro-oxygénation du vin, n'a pas encore fait l'objet d'études scientifiques même si des équipementiers proposent déjà ce procédé pour le contrôle du CO₂ dissous et la désoxygénation des vins.

L'objectif de ce travail est d'étudier, à l'échelle du laboratoire, la micro-oxygénation par contacteur membranaire en définissant dans un premier temps le transfert d'oxygène dans une solution modèle représentant le solvant du vin. Le transfert par diffusion permettrait de contrôler avec précision la micro-oxygénation en éliminant les problèmes liés aux bulles (variation des dimensions, transfert fonction des configurations des cuves,...).

6.2. MATERIELS ET METHODES

6.2.1. Contacteur membranaire

Le module membranaire MiniModule[®] de Liqui-Cel[®], fourni par la société Gérard, a été utilisé pour les expérimentations (figure 6.2). Le corps cylindrique du module en polycarbonate contient les membranes de type fibres creuses (au total 2300 fibres) (tableau 6.2). Les phases gaz et liquide circulent parallèlement : le liquide circule à l'intérieur des membranes et le gaz circule à contrecourant à l'extérieur des membranes.

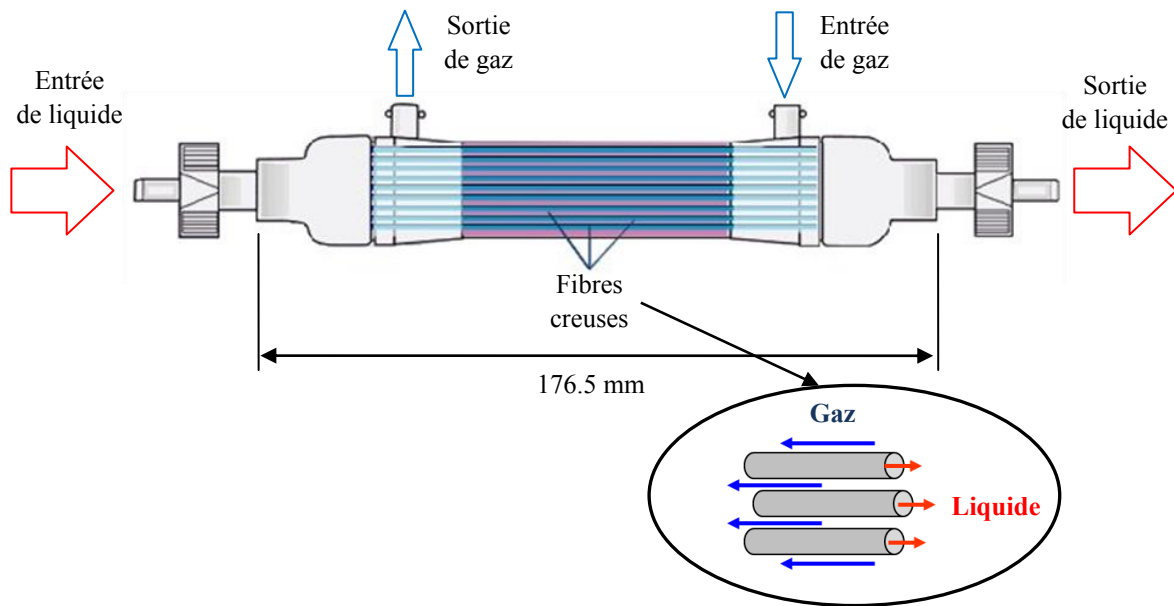


Figure 6.2. Schéma du contacteur membranaire

Les membranes hydrophobes sont placées à l'intérieur du corps du module sous la forme d'un tissu (figure 6.3a). Le tube de la membrane a un diamètre intérieur d'environ 200 μm (figure 6.3b) ; le diamètre moyen des pores est de 0,03 μm (figure 6.3c, tableau 6.2). Les propriétés physiques et chimiques de la membrane permettent de ne laisser passer que les molécules de gaz au travers des pores.

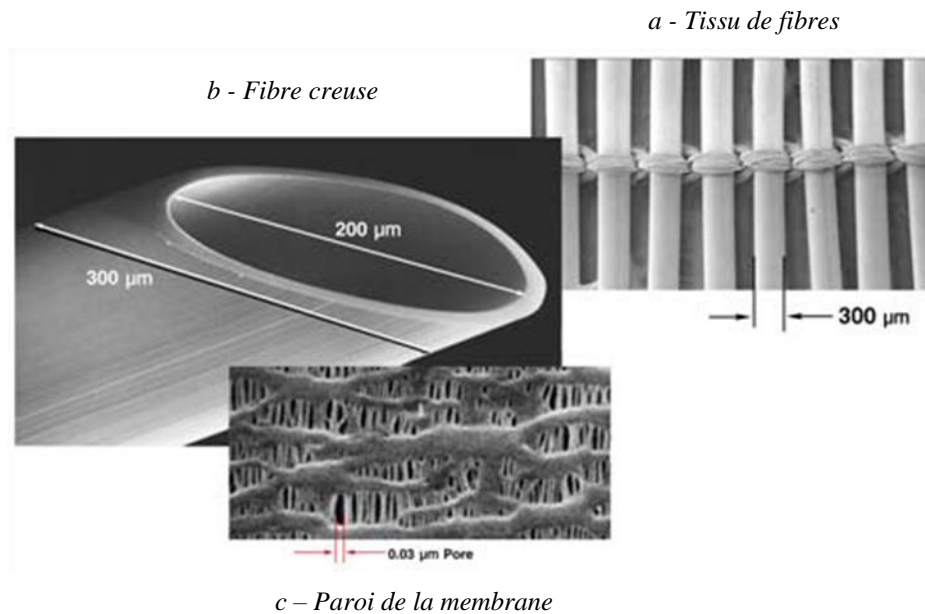


Figure 6.3. Photographies du tissu de fibres (a), de la membrane tubulaire (b) et de la paroi de membrane (c) (Miller et al., 2005)

L'utilisation de fibres creuses permet une importante surface de membrane par unité de volume de contacteur. Dans le cas de l'expérimentation, la surface totale des fibres creuses est de 0,18 m² et la porosité des membranes est égale à 40%. Le matériau de fabrication des membranes est le polyuréthane (tableau 6.2).

Tableau 6.2. Fiche technique du module (Liqui-Cel[®] Membrane Contactors, Operating Guide)

Configuration de la cartouche	Ecoulement parallèle de phases
Membrane	X50 Fibre
Nombre de fibres	2300
Matériau d'empotage (résines)	Polyuréthane
Porosité	40%
Matériau membranaire	A base de polyoléfine (Guoliang et al, 2009)
Surface de membranes	0,18 m ²
Diamètre externe / diamètre interne	300 µm / 220 µm
Température / pression maximale	3,2 kg.cm ² (4,1 bar) à 23 °C 35 °C à 2,1 kg.cm ² (2,1 bar)

6.2.2. Solution étudiée

Afin de comprendre et de quantifier les phénomènes de transfert d'oxygène dans le vin, il a été choisi de travailler sur une solution modèle. Ceci permet de s'affranchir de la consommation d'oxygène par les constituants du vin afin d'étudier uniquement les phénomènes de transfert. L'utilisation d'une solution modèle permet également de s'affranchir des problèmes de colmatage éventuels qui provoqueraient la diminution de la surface active gaz/liquide de la membrane. Le contacteur membranaire est caractérisé à l'aide d'une solution modèle de vin de TAV=12% vol contenant 5g.L⁻¹ d'acide tartrique et de pH=3,5.

6.2.3. Paramètres opératoires étudiés

Pour chacun des fonctionnements testés (circuit fermé ou ouvert), plusieurs débits de gaz (30 ; 50 ; 120 et 190 mL.min⁻¹) et de liquide (50, 250, 500, 750 et 1000 mL.min⁻¹) sont utilisés. Le gaz et le liquide circulent à contre-courant dans le contacteur membranaire.

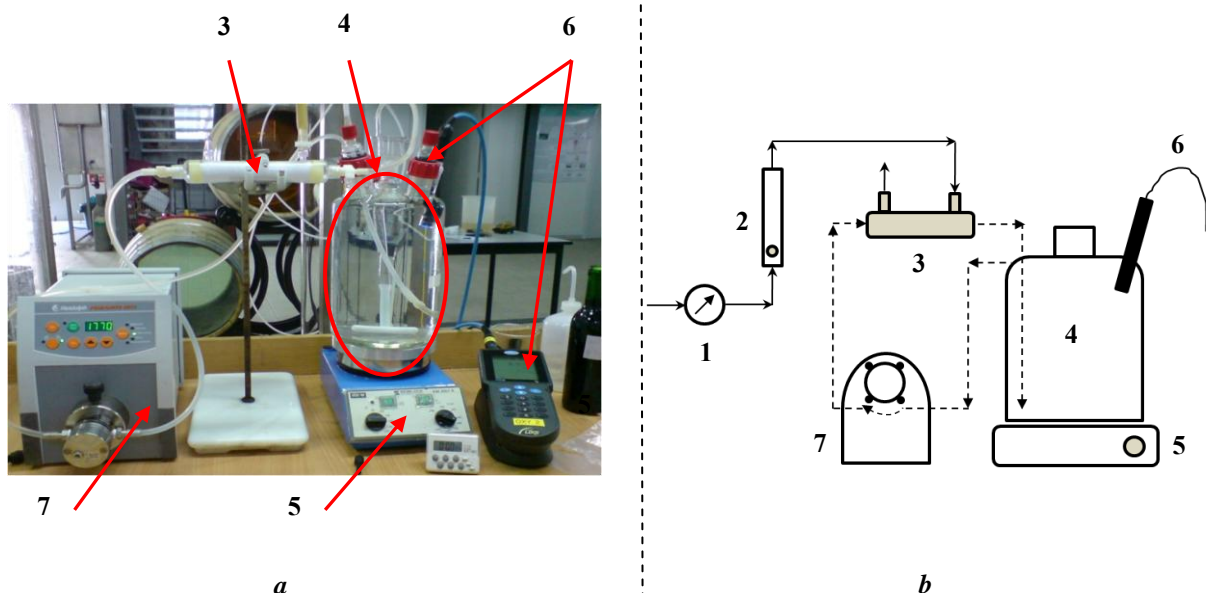
6.2.4. Fonctionnement en circuit fermé

Le fonctionnement en circuit fermé va permettre la mesure du coefficient volumique de transfert $k_L.a$ par recirculation de la solution dans le contacteur membranaire jusqu'à

saturation en oxygène dissous de la phase liquide. De cette donnée, sera déduit le coefficient de transfert de matière k_L , la surface de transfert étant identique à toutes les expériences (surface de membrane égale à $0,18 \text{ m}^2$ avec une porosité de 40%).

6.2.4.1. Dispositif expérimental

Le schéma du dispositif expérimental lors d'un fonctionnement en circuit fermé est présenté sur la figure 6.4. L'étude expérimentale est réalisée dans un réacteur PYREX (4), rempli avec un volume de 3,5 L de la solution modèle. Les débits de gaz (oxygène pur), envoyés à partir d'une bouteille sous pression, vers le module membranaire (3), placé à l'extérieur du réacteur, sont contrôlés à l'aide d'un débitmètre à bille en saphir Sho-Rate 1353 (2), préalablement étalonné, pour obtenir un débit précis. Le liquide (solution modèle dans le réacteur) est prélevé en haut du réacteur fermé et circulé à l'aide d'une pompe péristaltique (7), préalablement étalonnée, vers le module membranaire. Le retour du liquide s'effectue par le bas du réacteur (4). L'homogénéisation du milieu est effectuée au moyen d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique (5) à une vitesse d'agitation réglée à 500 tours/min. La mesure de la concentration en oxygène dissous dans le milieu est réalisée à l'aide de la sonde CELLOX 325 de WTW (6), placée dans le réacteur. Elle permet de suivre en continu la concentration en oxygène dissous.



- 1 - Manomètre ; 2 - Débitmètre ; 3 - Contacteur membranaire ;
4 - Réacteur ; 5 - Agitateur magnétique ; 6 - Sonde à O_2 ; 7 - Pompe péristaltique

La plage de mesure de la sonde à oxygène est comprise entre 0 et 50 mg.L⁻¹ d'oxygène dissous. Elle est ainsi adaptée à des saturations à l'oxygène pur puisque la concentration en oxygène dissous à saturation, notée $C_{O_2}^*$, dans la solution est comprise entre 40 et 45 mg.L⁻¹.

6.2.4.2. Détermination de $k_L.a$, fonctionnement en circuit fermé

Initialement la solution modèle est dégazée à l'azote afin d'obtenir une concentration en oxygène dissous égale à 0 mg.L⁻¹. Suite au dégazage à l'azote, l'oxygène pur est injecté, avec des débits précis et constants, dans le module membranaire. Simultanément à l'apport d'oxygène, la solution modèle est recirculée, avec un débit constant. Pendant la manipulation, la concentration en oxygène dissous est suivie. L'expérimentation est poursuivie jusqu'à la stabilisation de la concentration en oxygène. A partir des données de la concentration en oxygène dissous, enregistrées au cours du temps, la courbe de saturation en fonction du temps est tracée. Le coefficient volumique de transfert $k_L.a$ (s⁻¹) est déterminé à partir de la pente de la droite suivante, selon la méthode dynamique conventionnelle (Roustan, 2003) :

$$\ln \left[\frac{C_{O_2}^* - C_{iO_2}}{C_{O_2}^* - C_{tO_2}} \right] = k_L a t \quad (2)$$

- où $C_{O_2}^*$ concentration en oxygène dissous à saturation (mg.L⁻¹)
 C_{iO_2} concentration en oxygène dissous initiale (mg.L⁻¹)
 C_{tO_2} concentration en oxygène dissous à l'instant t (mg.L⁻¹)
 $k_L.a$ coefficient volumique de transfert (s⁻¹)
 t temps (s)

6.2.4.3. Détermination de k_L , fonctionnement en circuit fermé

A partir de la mesure expérimentale du coefficient volumique de transfert $k_L.a$ et de l'aire interfaciale associée a , les valeurs du coefficient de transfert côté liquide noté k_L sont accessibles par l'équation suivante :

$$k_L = \frac{k_L.a}{a} \quad (3)$$

- où k_L coefficient de transfert de matière (m.s⁻¹)
 a aire interfaciale volumique (m².m⁻³)

A partir des données fournies sur le contacteur membranaire (tableau 2), il est possible d'accéder avec précision à l'aire interfaciale volumique gaz/liquide développée dans le contacteur. Ainsi, sachant que la surface des membranes est de $0,18 \text{ m}^2$ avec une porosité de 40% et que le volume de la solution modèle dans le réacteur est égal à 3,5 L, l'aire interfaciale volumique a est égale à $20,57 \text{ m}^{-1}$.

6.2.5. Fonctionnement en circuit ouvert, dispositif expérimental

L'apport d'oxygène à la solution se fait lors d'un seul passage de la solution modèle dans le contacteur membranaire (fonctionnement en continu). Les concentrations en oxygène dissous apportées sont mesurées en sortie de contacteur membranaire.

Le schéma du dispositif expérimental est représenté sur la figure 6.5. L'étude expérimentale est réalisée avec le même équipement que la manipulation en circuit fermé. La solution est dirigée dans un autre contenant après son passage dans le module membranaire (3) ; la mesure en oxygène dissous est effectuée en ligne. La sonde à oxygène (7) est placée à l'extérieur du réacteur, dans une cellule en verre (6) hermétique à l'air. Ainsi, la concentration en oxygène dissous dans le liquide est mesurée juste à la sortie du module membranaire.

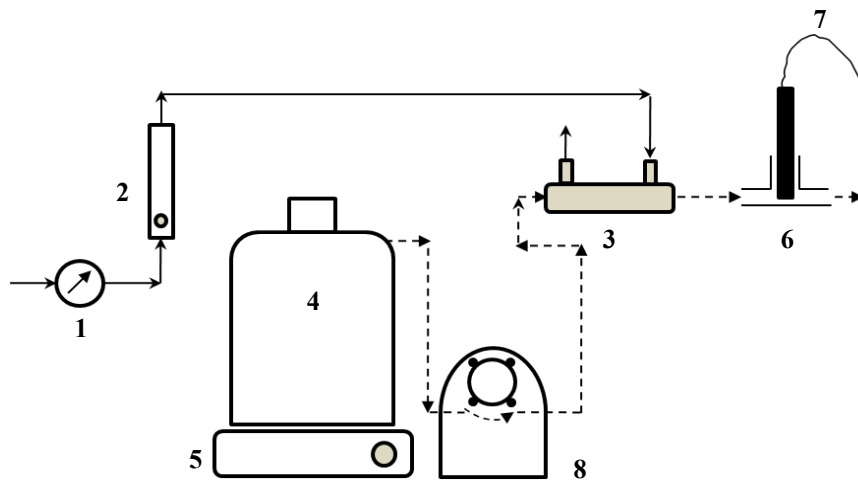


Figure 6.5. Schéma de l'installation lors d'un fonctionnement en circuit ouvert :
1-Manomètre ; 2-Débitmètre ; 3-Contacteur membranaire ; 4-Réacteur ;
5-Agitateur magnétique ; 6- Cellule de mesure de l'O₂ ; 7-Sonde à O₂ ; 8-Pompe péristaltique

6.3. RESULTATS ET DISCUSSION

6.3.1. Fonctionnement en circuit fermé

6.3.1.1. Coefficient volumique de transfert - $k_L.a$

La figure 6.6 représente les résultats des coefficients volumiques de transfert obtenus expérimentalement avec la solution modèle. La figure 6.6a donne les valeurs des coefficients volumiques du transfert en fonction des débits de gaz (30 ; 50 ; 120 et 190 mL.min⁻¹) pour différents débits de liquide (50, 250, 500, 750 et 1000 mL.min⁻¹) et inversement, la figure 6.6b représente les valeurs des coefficients volumiques de transfert en fonction du débit de liquide pour différents débits de gaz.

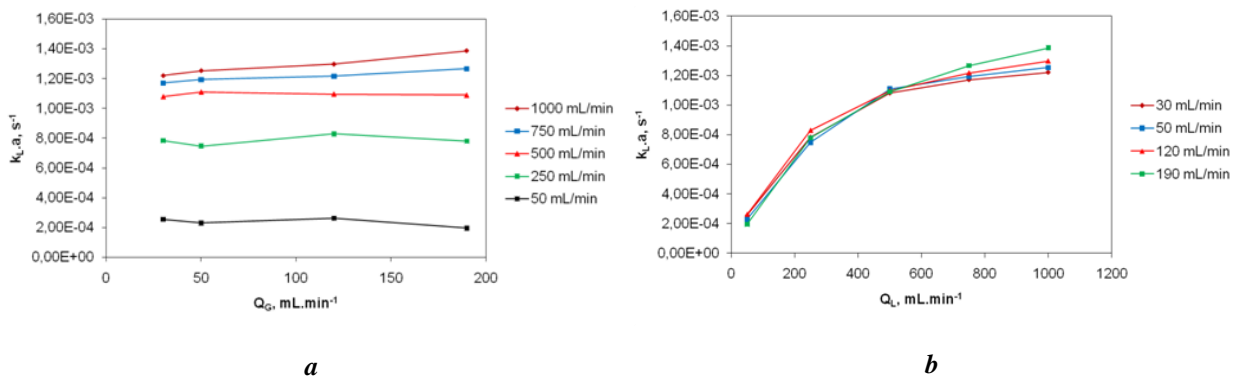


Figure 6.6. Coefficient volumique de transfert ($k_L.a, s^{-1}$) :
 a - $k_L.a$ en fonction du débit de gaz pour différents débits de liquide
 b - $k_L.a$ en fonction du débit de liquide pour différents débits de gaz

Ces résultats montrent que le transfert d'oxygène est peu influencé par le débit de gaz (figure 6.6a) contrairement au transfert de l'oxygène à l'aide de la micro-oxygénation classique par convection, où le coefficient volumique de transfert augmente avec le débit de gaz (chapitres 3 et 4). Par contre, $k_L.a$ augmente fortement avec le débit de circulation du liquide dans le contacteur membranaire (figure 6.6b). Par exemple, pour un débit de circulation du liquide égal à 50 mL.min⁻¹, à un débit de gaz de 30 mL.min⁻¹, $k_L.a$ mesuré est de $2,6.10^{-4} s^{-1}$; pour un débit de gaz 6 fois plus important ($Q_G=190 mL.min^{-1}$), $k_L.a$ mesuré est $2.10^{-4} s^{-1}$; soit une variation de 23%. Par contre, pour un débit constant de gaz, par exemple $Q_G=30 mL.min^{-1}$, une importante augmentation du coefficient volumique de transfert avec le débit de recirculation est observée : pour $Q_L=50 mL.min^{-1}$, $k_L.a$ est de $2,6.10^{-4} s^{-1}$, et pour $Q_L=250$

$\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $k_L a$ est de $7,8\cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; soit une augmentation du $k_L a$ de 200% pour un débit de liquide 5 fois supérieur.

Ces résultats montrent que le transfert est limité par la phase liquide, l'hydrodynamique côté gaz n'ayant que peu d'influence. Ceci peut être expliqué par la diminution de la couche limite à la surface de la membrane lorsque le débit de liquide augmente. Le gradient de concentration augmente, ce qui améliore le transfert de matière.

6.3.1.2. Coefficient de transfert de matière - k_L

Les coefficients de transfert de matière (k_L) sont présentés sur la figure 6.7.

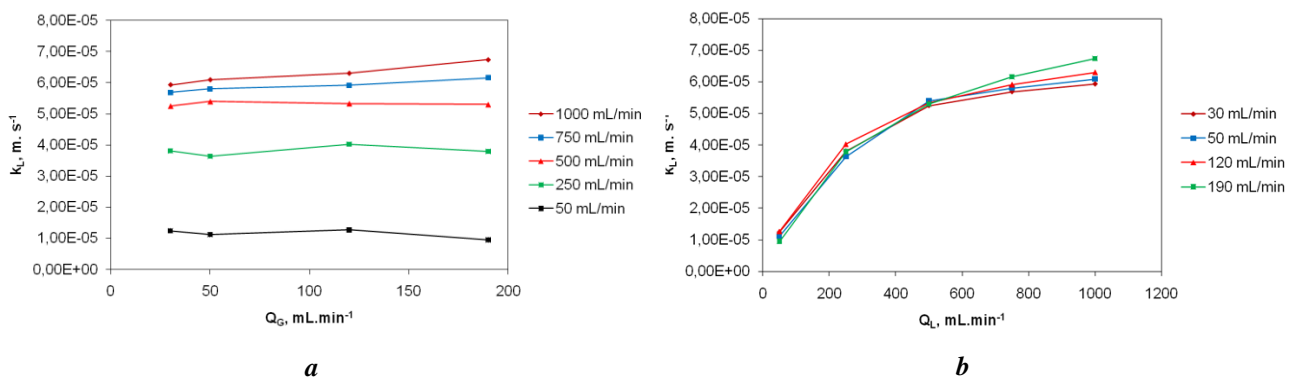


Figure 6.7. Coefficient de transfert de matière ($k_L, \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) :
 a - k_L en fonction de débit de gaz pour différents débits de liquide
 b - k_L en fonction de débit de liquide pour différents débits de gaz

La valeur de l'aire interfaciale volumique étant constante ($20,57 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$) pour tous les essais (même module membranaire employé), le coefficient de transfert de matière présente des variations identiques au coefficient volumique de transfert. Le coefficient de transfert de matière est dépendant du débit de circulation de liquide (figure 6.7b) : le module membranaire a une meilleure performance avec l'augmentation du débit de circulation du liquide. Un exemple est donné dans le tableau 6.3 : à un débit de gaz identique de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, l'augmentation du coefficient de transfert de matière est proche de 500% (de $1,24\cdot 10^{-5}$ à $5,93\cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) lorsque le débit de circulation du liquide dans le contacteur passe de 50 à 1000 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tableau 6.3. Valeurs de k_L obtenues en fonction du débit de liquide ($Q_G=30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

$Q_L, \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	50	250	500	750	1000
$k_L, \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$1,24\cdot 10^{-5}$	$3,81\cdot 10^{-5}$	$5,25\cdot 10^{-5}$	$5,69\cdot 10^{-5}$	$5,93\cdot 10^{-5}$

6.3.1.3. Comparaison des résultats à la littérature

Dans le cas d'un écoulement en régime laminaire dans un tube, les études de transfert montrent que les nombres adimensionnels adaptés sont (Roustan, 2003) :

- *Nombre de Sherwood*, qui représente le rapport entre le transfert total de masse et le transfert par diffusion :

$$Sh = \frac{k_L D_i}{D_{diff}} = a Re^\alpha Sc^\beta \left(\frac{D_i}{L}\right)^\gamma \quad (4)$$

- *Nombre de Reynolds*, qui caractérise un écoulement, en particulier la nature de son régime (laminaire ($Re < 2000$), transitoire ($2000 < Re < 3000$), turbulent ($Re > 3000$)) :

$$Re = \frac{D_i v \rho}{\mu} \quad (5), \text{ avec } v = \frac{Q_L}{\pi R_i^2 N_{fibres}} \quad (6)$$

- *Nombre de Schmidt*, qui représente le rapport entre la viscosité cinématique et la diffusivité massique. Il est utilisé pour caractériser les écoulements de fluides dans lesquels interviennent simultanément viscosité et transfert de matière :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{diff}} \quad (7)$$

- *Nombre de Graetz*, qui caractérise l'écoulement laminaire dans un conduit :

$$Gz = \frac{Re Sc D_i}{L} \quad (8)$$

- où
- D_i - diamètre interne des fibres (220 μm)
 - R_i rayon interne des fibres
 - D_{diff} coefficient de diffusion pour O_2 ($2,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 - v vitesse du liquide
 - ρ masse volumique du liquide ($1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
 - μ viscosité du liquide (0,001 Pa.s)
 - N_{fibres} nombre de fibres (2300)
 - L longueur du module (0,113 m)

Les résultats des calculs sont reportés dans le tableau 6.4.

Tableau 6.4. Nombres adimensionnels caractéristiques du contacteur membranaire

$Q_L, \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$		50	250	500	750	1000
$Q_G = 30$ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	$k_L, \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	$1,24 \cdot 10^{-5}$	$3,81 \cdot 10^{-5}$	$5,25 \cdot 10^{-5}$	$5,69 \cdot 10^{-5}$	$5,93 \cdot 10^{-5}$
	Sherwood	1,00	3,05	4,20	4,55	4,74
$Q_G = 50$ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	$k_L, \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$3,63 \cdot 10^{-5}$	$5,40 \cdot 10^{-5}$	$5,80 \cdot 10^{-5}$	$6,09 \cdot 10^{-5}$
	Sherwood	0,90	2,91	4,32	4,64	4,87
$Q_G = 120$ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	$k_L, \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	$1,27 \cdot 10^{-5}$	$4,03 \cdot 10^{-5}$	$5,33 \cdot 10^{-5}$	$5,91 \cdot 10^{-5}$	$6,30 \cdot 10^{-5}$
	Sherwood	1,02	3,22	4,26	4,73	5,04
$Q_G = 190$ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	$k_L, \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	$9,51 \cdot 10^{-5}$	$3,79 \cdot 10^{-5}$	$5,30 \cdot 10^{-5}$	$6,16 \cdot 10^{-5}$	$6,74 \cdot 10^{-5}$
	Sherwood	0,76	3,03	4,24	4,93	5,39
Vitesse liquide, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$		0,01	0,06	0,12	0,17	0,23
Reynolds		2,31	11,53	23,07	34,60	46,13
Schmidt		400	400	400	400	400
Graetz		1,63	8,16	16,33	24,49	32,66

Les nombres de Reynolds, vont de 2 à 46 pour le plus fort débit, ce qui confirme que l'écoulement du liquide est en régime laminaire à l'intérieur des fibres creuses. La faible valeur du rapport D_i/L conduit à de faibles valeurs du nombre de Graetz, caractéristiques d'un régime hydrodynamique établi dans les fibres creuses. En théorie (Levêque, 1928), cette zone correspond à un nombre de Sherwood (et donc à un k_L) constant et une faible valeur indique un transfert uniquement par diffusion.

Le nombre de Graetz est porté en fonction du nombre de Sherwood sur la figure 6.8. Les résultats obtenus sont en parfaite concordance avec ceux de Wickramasinghe et al. (1992).

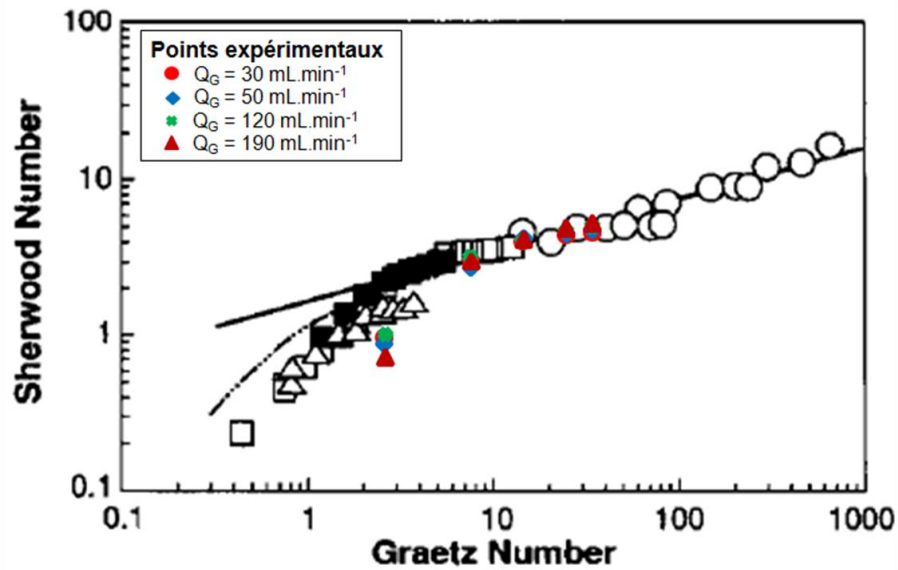


Figure 6.8. Transfert de masse d'oxygène pour le liquide circulant à l'intérieur des fibres creuses. Les nombres de Sherwood et de Graetz sont basés sur le diamètre interne de fibre : (□) module réalisé manuellement, module coquille-et-tube (□, ■) commerciaux, modules coquille-et-tube (△) lit rectangulaire des fibres creuses. (-) limite de Lévêque (Wickramasinghe et al., 1992)

6.3.2. Fonctionnement en circuit ouvert

A partir de la caractérisation du contacteur membranaire ($k_L a$ obtenus en circuit fermé), il est possible d'accéder par le calcul aux quantités d'oxygène dissous en sortie C_s du module membranaire.

Un bilan différentiel spatial dans le contacteur en régime permanent avec une concentration d'entrée C_e s'écrit :

$$dF = k_L dA (C_{O_2}^* - C) = Q_L dC \quad (9) \quad (\text{hypothèse : écoulement piston du liquide})$$

avec A aire d'échange = 0,18 m²

Q_L débit du liquide

En développant :

$$\frac{dC}{(C_{O_2}^* - C)} = \frac{k_L}{Q_L} dA \quad \int_{C_e}^{C_s} \frac{dC}{(C_{O_2}^* - C)} = \frac{k_L}{Q_L} \int_0^A dA$$

$$\left[\ln(C_{O_2}^* - C) \right]_{C_e}^{C_s} = -\frac{k_L}{Q_L} A$$

$$\frac{C_{O_2}^* - C_s}{C_{O_2}^* - C_e} = e^{-\frac{k_L A}{Q_L}} \quad C_{O_2} - C_s = (C_{O_2}^* - C_e) e^{-\frac{k_L A}{Q_L}}$$

La concentration en sortie du contacteur membranaire s'écrit donc :

$$C_s = C_{O_2}^* - (C_{O_2}^* - C_e) e^{-\frac{k_L A}{Q_L}} \quad (10)$$

Notons que la valeur choisie pour la saturation $C_{O_2}^*$ influe fortement sur la valeur de la concentration en oxygène en sortie de contacteur. La valeur donnée par Schukarev à 25°C et à 12% d'éthanol ($C^* = 41,6 \text{ mg.L}^{-1}$) sera choisie. La figure suivante (figure 6.9) montre que l'influence de C^* sur les résultats obtenus est plus importante aux faibles valeurs de débit côté liquide.

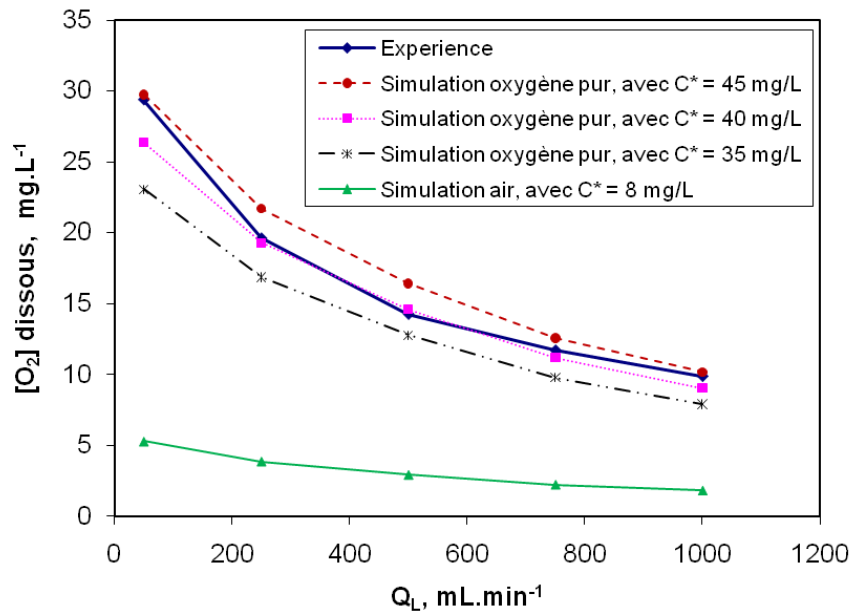


Figure 6.9. Concentrations en oxygène dissous à la sortie du contacteur membranaire, en fonction du débit de liquide et de gaz employé pour l'oxygénation (O_2 pur et air), lors d'un fonctionnement en continu ($Q_G=30 \text{ mL.min}^{-1}$)

Contrairement aux expériences de saturation (où la valeur aux temps élevés sert de normalisation), les expérimentations en régime permanent requièrent une sonde à oxygène parfaitement étalonnée. De plus, comme mentionné précédemment, il faut fournir une valeur exacte de C^* expérimentale dans le modèle pour le valider.

Les valeurs sont concordantes, ce qui valide l'approche et la modélisation proposée.

La concentration en oxygène dissous à la sortie du contacteur membranaire est fonction du débit de liquide. Les valeurs de concentrations en oxygène obtenues par simulation sont de $27,4 \text{ mg.L}^{-1}$ pour un débit liquide de 50 mL.min^{-1} à $C^*=41,6 \text{ mg.L}^{-1}$, et de seulement $9,4 \text{ mg.L}^{-1}$ pour un débit de liquide de 1000 mL.min^{-1} . La concentration en oxygène dissous à saturation a une incidence importante sur la valeur de la concentration en oxygène dissous en sortie du contacteur membranaire. Par exemple, pour un débit de liquide de 50 mL.min^{-1} : à une concentration à saturation de 45 mg.L^{-1} , la concentration en oxygène est de $29,7 \text{ mg.L}^{-1}$; à une concentration à saturation de 35 mg.L^{-1} , elle est diminuée à $23,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Si de l'air est utilisé pour le transfert d'oxygène ($C^*=8 \text{ mg.L}^{-1}$), la concentration en oxygène transféré n'est plus que de $5,3 \text{ mg.L}^{-1}$.

Pour prévoir la concentration en oxygène dissous, il sera nécessaire de connaître précisément la température à laquelle s'opère le procédé car elle intervient sur la concentration à saturation et les débits d'écoulement.

6.3.3. L'oxygénation à l'échelle de procédé

6.3.3.1. Fonctionnement en continu

L'hypothèse d'un transvasement ou soutirage de vin (100 hL) en élevage, d'une cuve à l'autre, est envisagée (figure 6.10). Il faut ajouter au vin une quantité de 2 mg.L^{-1} d'oxygène, ce qui correspond à une valeur souhaitée pour un mois de l'élevage sur un vin rouge.

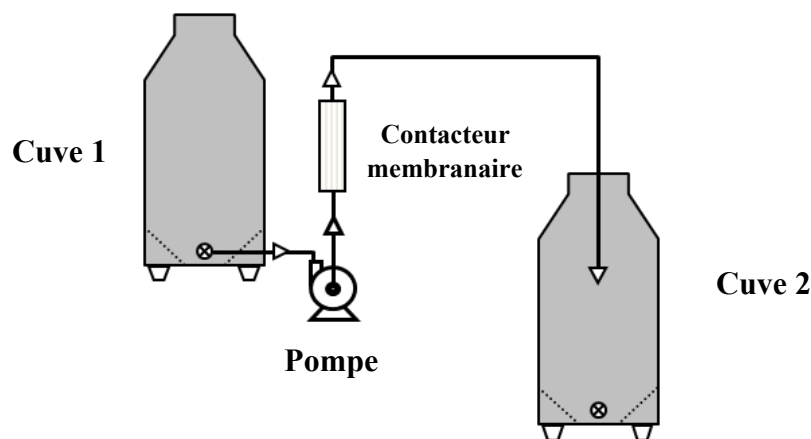


Figure 6.10. Micro-oxygénation à l'échelle du procédé, fonctionnement en continu

La figure 6.9 renseigne sur le débit de liquide à fixer ainsi que sur le gaz à employer pour incorporer 2 mg.L⁻¹ d'oxygène dissous dans le vin. Ce transfert doit se faire à un débit de liquide de 900 mL.min⁻¹ et un débit d'air de 30 mL.min⁻¹. Le temps de fonctionnement, pour apporter la quantité nécessaire d'O₂ au vin, peut être déterminé :

$$t = \frac{V_L}{Q_L} = \frac{V_{vin}}{Q_{vin}} \quad (11)$$

Ainsi pour un débit de liquide égal à 900 mL.min⁻¹, 185 h (environ 8 jours) permettent d'apporter 2 mg.L⁻¹ d'oxygène (à l'air, C*=8 mg.L⁻¹) à 100 hL de vin. Ce temps de fonctionnement pourra être réduit si nécessaire en utilisant un module de dimension plus importante, ce qui permet d'augmenter le débit de fonctionnement et donc de diviser proportionnellement le temps de transfert.

6.3.3.2. Fonctionnement en circuit fermé

Le cas d'un remontage de vin dans une cuve peut servir d'exemple d'apport d'oxygène lors d'un fonctionnement du contacteur membranaire en circuit fermé (figure 6.11).

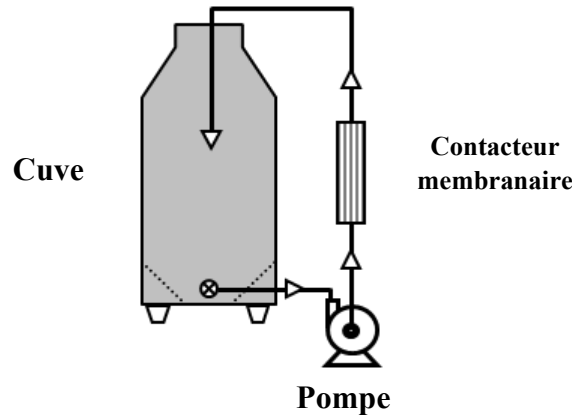


Figure 6.11. Oxygénation à l'échelle du procédé, fonctionnement du contacteur membranaire en circuit fermé

La durée de fonctionnement sera fonction de la quantité d'oxygène à apporter au vin ($V_L C_{cible}$) et du flux de transfert dans le module membranaire ($Q_L(C_{iO_2} - C_{iO_2})$) :

$$t = \frac{V_L C_{cible}}{Q_L (C_{iO_2} - C_{iO_2})} \quad (12) \quad , \text{ où } C_{iO_2} = C_{O_2}^* - (C_{O_2}^* - C_{iO_2}) \exp^{-k_L \frac{A}{Q_L}} \quad (13)$$

La figure 6.12 donne la durée de fonctionnement en circuit fermé pour une quantité d'oxygène à apporter au vin (1 mg.L^{-1} ; 2 mg.L^{-1} et 3 mg.L^{-1}) en fonction du débit de vin dans le contacteur. Si l'apport souhaité à 100 hL de vin est de 2 mg.L^{-1} d'oxygène ($C^*=40 \text{ mg.L}^{-1}$) il faudra 253 h pour un débit de 50 mL.min^{-1} et si le débit est plus important, le temps diminue : 37 h pour un débit de 1000 mL.min^{-1} . Les courbes montrent qu'à partir d'un certain débit de liquide, le transfert n'est plus augmenté et le temps de fonctionnement ne diminue plus.

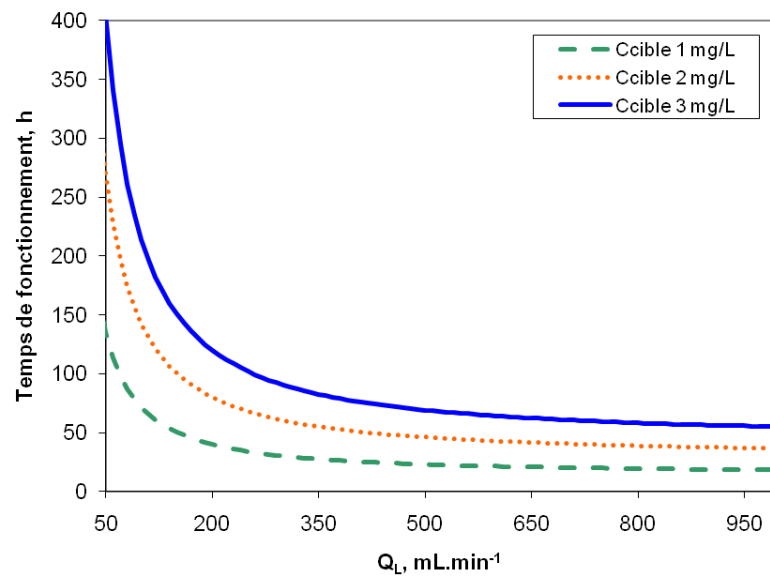


Figure 6.12. Temps de fonctionnement en circuit fermé ($C_i = 0 \text{ mg.L}^{-1}$, $C^* = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, $Q_G = 30 \text{ mL.min}^{-1}$, $V_{\text{vin}} = 100 \text{ hL}$)

6.4. CONCLUSIONS

Les résultats de cette étude montrent que dans le cas du contacteur membranaire le coefficient volumique de transfert - $k_L a$ augmente avec le débit de circulation du liquide et tend à se stabiliser pour de fortes valeurs de débits. Le débit de gaz dans le contacteur n'influence pas le $k_L a$, contrairement à la micro-oxygénation classique. Comme l'aire interfaciale volumique développée dans le contacteur membranaire a est constante, le coefficient de transfert de matière k_L varie seulement en fonction du débit de liquide.

Dans le cas d'un apport d'oxygène par contacteur membranaire, il est simple de calculer la quantité d'oxygène transféré et de prévoir la concentration finale en oxygène dissous ; ce qui est pratiquement impossible en micro-oxygénation classique. Ainsi, à l'échelle industrielle, il serait plus simple de maîtriser cette nouvelle technique et d'apporter strictement la quantité nécessaire d'oxygène au vin.

Cette nouvelle approche d'apport d'oxygène au vin reste encore à explorer et à étudier, en vue d'une optimisation, par rapport aux différents composés du vin (CO_2 , éthanol,..) et aux différentes conditions opératoires (type de contacteur membranaire, écoulement de liquide à l'extérieur de la membrane, incidence de l'angle de contact des phases,...). En particulier, la conception actuelle des contacteurs membranaires ne permet pas de faire circuler des liquides contenant des particules. Il est nécessaire de concevoir un module membranaire adapté à des vins troubles afin de prévenir les problèmes de colmatage du contacteur membranaire.

Conclusion générale

La micro-oxygénation est un procédé innovant d'apport maîtrisé d'oxygène au vin qui peut s'avérer nécessaire lors de son élaboration. Elle permet d'améliorer les propriétés physico-chimiques et organoleptiques du vin. Cette technologie est gouvernée par les phénomènes de transfert gaz-liquide dont les mécanismes restent peu élucidés dans le domaine du vin.

Ces travaux de recherche ont permis d'étudier l'incidence des composés présents et des paramètres opératoires sur le transfert d'oxygène en micro-oxygénation du moût ou du vin. L'aptitude d'un liquide à dissoudre de l'oxygène est étudiée par la détermination du coefficient volumique de transfert $k_L a$ qui quantifie l'efficacité de transfert de l'oxygène. Plusieurs facteurs n'ont pas d'effet significatif sur le transfert global d'oxygène au vin (SO_2 , polyphénols, tension de surface). Par contre, la présence des composés tels que le saccharose (par l'augmentation de la viscosité) ou de dioxyde de carbone dissous provoque une diminution importante de l'efficacité du transfert d'oxygène au vin. L'incidence du dioxyde de carbone dissous dans le vin est fonction de sa concentration et les valeurs d'équilibre des concentrations en dioxyde de carbone et en oxygène dissous lorsqu'ils sont présents simultanément ont été quantifiées. Une relation linéaire entre les concentrations à saturation des deux gaz en phase liquide a été établie. Ainsi, dans un moût, lorsque le dioxyde de carbone n'est pas présent, la concentration en oxygène qui peut être dissoute est proche de la saturation, soit environ 8 mg.L^{-1} . Par contre, dans un vin en fermentation, où la concentration en dioxyde de carbone est proche de la saturation, la concentration en oxygène ne peut pas dépasser $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ environ. Le troisième paramètre affectant de façon importante le transfert d'oxygène est la présence d'éthanol. Dès une très faible concentration (0,05%), l'éthanol en solution amène une augmentation très importante du coefficient volumique de transfert.

L'obtention de la valeur du coefficient de transfert de matière $k_L a$ a été possible par la mesure de la dimension des bulles par diffraction laser. La présence d'éthanol diminue fortement la dimension des bulles et permet ainsi d'augmenter l'aire interfaciale a . Le coefficient de transfert de matière calculé est augmenté lorsque la concentration en éthanol est plus importante. Un vin de fort degré alcoolique aura une plus grande aptitude à capter l'oxygène qu'un vin de faible degré alcoolique. La comparaison des coefficients de transfert de matière sur un vin blanc, rosé et rouge montre que, pour un même titre alcoométrique volumique (11%vol), le vin blanc présente des coefficients de transfert de matière plus importants que le vin rouge. Ceci signifie que pour une même aire interfaciale avec de l'air, l'oxygène sera

transféré plus rapidement au vin blanc qu'au vin rouge ; d'où une aptitude connue plus importante du vin blanc à dissoudre l'oxygène et donc à s'oxyder. Ces observations sont en relation directe avec les dimensions de bulles. Les bulles les plus petites sont retrouvées dans le vin rouge. Il est probable que la nature tensio-active de certains polyphénols soit responsable de ce phénomène. L'adsorption de ces molécules à l'interface gaz-liquide provoque une résistance au transfert de l'oxygène au vin et donc une diminution du coefficient de diffusion comme l'ont montré Jammongwong et al. (2010) sur des solutions de tensio-actifs. Par ailleurs, plus le débit de micro-oxygénation sera important, plus le transfert de matière sera important. Une relation linéaire entre k_L et le débit de gaz a été observée pour les gammes de débit et de dimensions de bulles étudiées. Ces nouveaux éléments peuvent permettre de comprendre en partie le comportement différent des vins rouges face à la micro-oxygénation pour des conditions identiques.

L'incidence de la micro-oxygénation sur les propriétés des vins, pendant la fermentation alcoolique et pendant l'élevage, a été étudiée en conditions réelles et au laboratoire pour la fermentation. La technique de remontage/pigeage, dans le cas de la fermentation traditionnelle, apporte des quantités d'oxygène variables en fonction du stade de la fermentation. Le facteur conditionnant la concentration en oxygène dissous qui sera dissoute est la concentration en dioxyde de carbone présente dans le vin. Les concentrations d'oxygène se situent sur la droite d'équilibre des concentrations à saturation des deux gaz définie dans cette étude. Ainsi, lors d'un remontage ou d'un délestage, les concentrations en oxygène apportées peuvent être très différentes suivant le stade de la fermentation et la mise en œuvre du délestage qui peut plus ou moins désorber le dioxyde de carbone. Les mesures de concentrations en oxygène après les apports d'oxygène par remontage ont montré que les quantités apportées totales d'oxygène pendant la fermentation sont similaires à celles de la micro-oxygénation. La vinification avec un seul apport d'oxygène (15 mg.L^{-1}) par micro-oxygénation en début de fermentation confirme que les levures ont besoin de très peu d'oxygène pour permettre une fermentation alcoolique complète ; le besoin n'est certainement que de quelques mg.L^{-1} , la plus grosse partie de l'oxygène étant consommée par les moûts. La vinification par la maîtrise de l'apport d'oxygène a abouti à un vin préféré par rapport à celui obtenu par la vinification traditionnelle.

Pour l'étude de l'apport d'oxygène pendant l'élevage, des copeaux de bois ont été rajoutés dans le vin afin de simuler en cuves un élevage en barriques. Le contact bois/vin durant quelques semaines apporte au vin des composés spécifiques comparables à un élevage en barrique. Les copeaux de bois utilisés sont des mini-staves, des nuggets et des chips

provenant de bois français et américain ayant subi une chauffe moyenne. L'effet conjugué de ces deux paramètres entraîne des modifications analytiques et organoleptiques sur le vin. Suivant les molécules analysées, les effets du type de copeaux (dimension, origine), de la micro-oxygénation et du temps sont très différents. Les phénols volatils extraits du bois (gàïacol, eugénol, isoeugénol, syringol et 4allylsyringol) se retrouvent en concentrations toujours plus importantes avec les chips d'origine américaine par rapport à celles d'origine française et en concentrations similaires à celles obtenues avec un vin élevé en barrique de deux ans. Après deux ans, quelques composés sont en concentrations significativement plus importantes dans le vin issu de la cuve micro-oxygénée (ayant cependant été mélangée initialement avec un vin déjà boisé à hauteur d'environ 12% en volume) par rapport au vin initial : furfural, syringol, 4-allylsyringol, vanilline, acétovanillone et syringaldéhyde. Par contre, d'autres disparaissent entièrement : 5-méthylfurfural, cis-wiskylactone, eugénol et isoeugénol. Seule la concentration en gàïacol diminue par rapport au vin initial. Les autres ne semblent pas affectés par la micro-oxygénation seule et le temps.

Les résultats ont montré que le transfert d'oxygène par micro-oxygénation avec bullage - est dépendant de nombreux paramètres difficilement mesurables systématiquement sur les vins en propriété. Ainsi, une nouvelle technologie d'apport d'oxygène au vin, par diffusion, à l'aide d'un contacteur membranaire a été testée avec des solutions synthétiques. Le coefficient volumique de transfert - $k_L a$ est peu influencé par le débit de gaz. Par contre, le débit de circulation de la solution a une incidence importante sur l'enrichissement en oxygène contrairement à la micro-oxygénation traditionnelle où c'est le débit de gaz qui impacte le $k_L a$. Dans le cas du contacteur membranaire, l'aire interfaciale volumique est constante et le coefficient de transfert de matière dépend uniquement du débit de liquide. Ce nouveau procédé d'apport d'oxygène au vin permet de connaître précisément la quantité d'oxygène transférée au vin et de prévoir la concentration finale en oxygène dissous, ce qui est difficile dans le cas de la micro-oxygénation classique. D'où à l'échelle industrielle, il serait plus facile de maîtriser l'apport d'oxygène par ce procédé. Avant une possible utilisation en œnologie, de nombreux points sont encore à étudier : impact des différents composés du vin (CO_2 , polyphénols,...), test de différentes conditions opératoires (conception du contacteur membranaire, écoulement de liquide à l'extérieur de la membrane, incidence de l'angle de contact des phases,...).

Ce travail de recherche ouvre de nombreuses perspectives. Les outils de mesure mis en œuvre pour déterminer le coefficient de transfert de matière pourraient être utilisés sur différents vins (évolution dans le temps, type de vinification, cépages, millésime,...) afin de comparer « leur

aptitude à l'oxydabilité ». Ce travail pourrait être effectué en recherchant parallèlement quels sont les polyphénols et autres molécules qui protègent le vin de l'oxydation par leurs propriétés tensio-actives. La recherche peut aussi se focaliser sur la détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le vin en relation toujours avec les composés susceptibles de créer une résistance au transfert à l'interface gaz-liquide. La même approche pourrait être envisagée sur les vins blancs en recherchant les conditions et paramètres qui permettraient de réduire le transfert d'oxygène vers les vins. Ce travail devrait être complété par une approche similaire en déterminant d'une part le transfert et d'autre part la consommation de l'oxygène par les vins. Les déterminations des cinétiques de consommation en fonction des fractions moléculaires du vin pourraient permettre de déterminer quelles sont les classes de molécules qui consomment le plus d'oxygène.

Références bibliographiques

Akita K., Yoshida F., **1973**. Gas hold-up and volumetric mass transfer coefficient in bubble columns. *Industrial Engineering Chemical Process Design and Development* 12:76-80.

Akosman C., Orhan R., Dursun G., **2004**. Effects of liquid property on gas holdup and mass transfer in co-current downflow contacting column, *Chemical Engineering and Processing*, 43:503-509.

Alcade-Eon C., Escribano-Bailón M.T., Santos-Buelga C., Rivas-Gonzalo J.C., **2006**. Changes in the detailed pigment composition of red wine during maturity and ageing. A comprehensive study, *Analytica Chimica Acta* 563:238-254.

Alves S.S., Orvalho S.P., Vasconcelos J.M.T., **2005**. Effect of bubble contamination on rise velocity and mass transfer, *Chemical Engineering Science*, 60:1-9.

Andrés-Lacueva C., Lamuela-Raventós R.M., Buxaderas S., de la Torre-Boronat M.C., **1997**. Influence of variety and aging on foaming properties of cava (sparkling wine). 2, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45 2520-2525.

Arapitsas P., Antonopoulos A., Stefanou E., Dourtoglou V. G., **2004**. Artificial aging of wines using oak chips, *Food Chemistry*, 86 (4):563-570.

Artajona, J., R. Bobet, J. Marco, F. Sabat, M.A. Torres. **1990**. Expériences d'hyper-oxygénation au pénédes. *Rev. Fr. Œnol.* 124: 65-67.

Atanasova, V., Filcrand, Cheynier V., Moutounet M.. **2002**. Effect of oxygenation on polyphenol changes occurring H.in the course of wine- making. *Anal. Chim. Acta* 458(1): 15-27.

Atkinson, B., Mavituna, F., **1983**. *Biochemical Engineering and Biotechnology. Handbook.* The Nature Press, New York, 737p.

Bailly, B. **1990**. Essai d'hyper-oxygénation des moûts sur cépages locaux en Alsace. *Rev. Fr. Œnol.* 127: 9-14.

Bakker, A. **1992**. Hydrodynamics of gas-liquid dispersions. PhD Thesis, Delf University of Technology, Delft.

Bardi, L., Cocito, C., & Marzona, M., **1999**. *Saccharomyces cerevisiae* cell fatty acid composition and release during fermentation without aeration and in absence of exogenous lipids. *International Journal of Food Microbiology*, 47:133-140.

Behkish, A., Men, Z., Inga, J.R., Morsi, B.I., **2002**. Mass transfer characteristics in a large-scale slurry bubble column reactor with organic liquid mixtures. *Chemical Engineering Science*, 57:3307-3324.

Belda, R., J.V. Herraez, and O. Diez. **2005**. A study of the refractive index and surface tension synergy of the binary water/ethanol: influence of concentration. *Physics and Chemistry of Liquids*. 43 (1): 91-101.

Bely M., Sablayrolles J. M., Barre P. **1990**. Description of Alcoholic Fermentation Kinetics: Its Variability and Significance. *Am. J. Enol. Vitic.* 41 (4):319-324.

Ben Amor B., Allaf K. **2009**. Impact of texturing using instant pressure drop treatment prior to solvent extraction of anthocyanins from Malaysian Roselle (*Hibiscus sabdariffa*). *Food Chemistry*, 115:820-825.

Bewtra, J.K., W.R. Nicholas, and L.B. Polkowski. **1970**. Effect of temperature on oxygen transfer in water. *Water Res.* 4 (2): 115.

Blanck, G. **1990**. Utilisation de l'hydroxydation pour la valorisation des moûts de tailles en champagne. *Rev. Fr. Œnol.* 124: 50-57.

Bloem A., **2005**. Activités galactosidases chez *Oenococcus oeni* : importance dans la libération de la vanilline à partir de bois de chêne. Thèse Doctorat, Université de Bordeaux II

Bloem A., Lonvaud-Funel A., de Revel G., **2008**. Hydrolysis of glycosidically bound flavour compounds From oak wood by *Oenococcus oeni*, *Food Microbiology*, 25 (1): 99-104

Boidron, J.N., Chatonnet P., Pons M. **1988**. Influence du bois sur certaines substances odorantes des vins. *Conn. Vigne Vin* 22:275-294.

Boulet, J.C., and M. Moutounet. **1998**. Elevage des vins, 3-Microoxygénation des vins. In : Œnologie, Fondements scientifiques et technologiques, ed. Technique & Documentation Lavoisier, Paris. 1044-1054.

Boulton R.B., Singleton V.L., Bisson L.F. Kunkee R.E., **1996**. Principles and Practices of Winemaking, Springer, 1st edition.

Bonaga G., Pallotta U., Syrghi K., **1990**. Influenza delle sostanze polifenoliche sulla qualità dei vini bianchi, *Vini d'Italia* 32 (5) : 13-38.

Cabasso, I., Robert, K. Q., Klein, E. and Smith, J. K., **1977**. Porosity and pore size determination in polysulfone hollow fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 21:1883-1900.

Cacace J.E., Mazza G. **2003**. Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. *Journal of Food Engineering*, 59:379-389.

Cadahía, E., B. Fernández de Simón, and J. Jalocha. **2003**. Volatile compounds in Spanish, French, and American oak woods after natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* 51:5923-5932.

Calderbank, P.H. **1967**. Gas absorption from bubbles. *The Chemical Engineer*. 45: 209-233.

Cargill, R.W. 1993. The solubility of gases in water-alcohol mixtures. *Chemical Society Reviews*. 135-141.

Caputi, A., Ueda, M., Walter, P., Brown, T., **1970**. Titrimetric determination of carbon dioxide in wine. *American Journal of Enology and Viticulture*.21:140-144.

Castellari, M., Simonato, B., Tornielli, G.B., Spinelli, P., Ferrarini, R., **2004**. Effects of different enological treatments on dissolved oxygen in wines. *Italian Journal of Food Sciences* 16, 387-396.

Cath T.Y., Adams D., Childress A. E., **2005**. Membrane contactor processes for wastewater reclamation in space: II. Combined direct osmosis, osmotic distillation, and membrane distillation for treatment of metabolic wastewater, *Journal of Membrane Science*, 257 (1-2): 111-119

Caputi Jr., Ueda M., Walter P., Brown T., **1970**. Titrimetric Determination of Carbon Dioxide in Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 21:3:140-144.

Castellari M., Simonato B., Tornielli G.B., Spinelli P., Ferrarini R., **2004**. Effects of different enological treatments on dissolved oxygen in wines, *Italian Journal of Food Sciences*, 16:387-396.

Chang, S.K., Kang, Y., Kim, S.D., **1986**. Mass transfer in two- and three-phase fluidized beds. *Canadian Journal of Chemical Engineering of Japan* 19:524-530.

Chatonnet P., **1991**. Incidences du bois de chêne sur la composition chimique et les qualités organoleptiques des vins: applications technologiques. Thèse D.E.R., Université de Bordeaux II, U.F.R. Institut d'œnologie.

Chatonnet P., **1995**. Influence des procédés de tonnellerie et des conditions d'élevage sur la composition et la qualité des vins élevés en futs de chêne. Thèse Doctorat, Université de Bordeaux II U.F.R. Institut d'œnologie.

Chatonnet, P., and D. Dubourdieu. **1998**. Comparative study of the characteristics of American white oak (*Quercus alba*) and European oak (*Quercus petraea* and *Q. robur*) for production of barrels used in barrel aging of wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 49:79-85.

- Chen, J.C.P. **1985**. Cane Sugar Handbook (11th Edn.). John Wiley & Sons Ltd. 1034-1037.
- Chiciuc I., Farines V., Mietton-Peuchot M., Devatine A., **2010**. Effect of wine properties and operating mode upon efficiency of mass transfer during micro-oxygenation, *International Journal of food engineering*, accepté.
- Clark L.C., Wolf R., Granger D., Taylor Z., **1953**. Continuous recording of blood oxygen tensions by polarography. *Journal of Applied Physiology*. 6, 189-193.
- Comfort S., **2008**. An introduction to understanding oxygen and fermentation. The YeastWhisperer. <http://www.yeastwhisperer.com>.
- Cumby T.R., **1987**. A review of slurry aeration 1. Factors affecting oxygen transfer. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 36, (3), 141-156.
- Cuperus, F.P., Bargeman, D. Smolders C.A. **1992**. Permporometry: the determination of the size distribution of active pores in UF membranes. *J. Membr. Sci.* 71 (1-2): 57-67.
- Cutzach, I., Chatonnet, P., & Dubourdieu, D., **2000**. Influence of storage conditions on the formation of some volatile compounds in white fortified wines (Vins doux Naturels) during the aging process. *Journal of Agriculture Food and Chemistry*, 48:2340-2345.
- Deckwer, W.-D., **1992**. Bubble column reactors. J. Wiley & Sons, Chichester, UK.
- Deckwer, W.-D., Schumpe, A., **1993**, Improved tools for bubble column reactor design and scale-up. *Chemical Engineering Science* 48, 889-911.
- Del Alamo Sanza M., Nevares Dominquez I., Carcel Carecel L.M., Navas Gracia L., **2004**. Analysis for low molecular weight phenolic compounds in a red wine aged in oak chips, *Analytica Chimica Acta* 513:229-237.
- Del Álamo M., Nevares I., Cárcel L.M., **2006**. Redox potential evolution during red wine aging in alternative systems. *Analytica Chimica Acta*, 563:223-228.
- Del Alamo, M., and I. Nevares. **2006**. Wine aging in bottle from artificial systems (staves and chips) and oak woods anthocyanin composition. *Anal. Chim. Acta*. 563: 255-263.
- Del Álamo M., Nevares I., Gallego L., Martin C., Merino S., **2008**. Aging markers From bottled red wine aged with chips, staves and barrels. *Analytica Chimica Acta*, 621 (1): 86-99.
- Devatine A., Chiciuc I., Poupot Ch., Mietton-Peuchot M., **2007**. Micro-oxygenation of wine in presence of dissolved carbon dioxide. *Chemical Engineering Science*, 62, (17): 4579-4588.

Devatine, A., Mietton-Peuchot M., **2009**. A mathematical approach for oxygenation using micro bubbles - Application to the micro-oxygenation of wine. *Chem. Eng. Sci.* 64 (9): 1909-1917.

de Revel G., Bloem A., Augustin M., Lonvaud-Funel A. and Bertrand A., **2005**. Interaction of *Oenococcus oeni* and oak wood compounds, *Food Microbiology*, 22 (6): 569-575.

Diban N., Athes V., Bes M., Souchon I., **2008**. Ethanol and aroma compounds transfer study for partial dealcoholization of wine using membrane contactor. *Journal of Membrane Science*, 311 :136-146.

Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement d'Aquitaine, **2006**, Perspectives industriels, 2.

Drinkine J., Lopes P., Kennedy J.A., Teissedre P.-L., Saucier C., **2007**. Ethylidene-bridged flavan-3-ols in red wine and correlation with wine age, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Volume 55, Issue 15, 6292-6299.

Dubernet M., **1974**. Recherches sur la tyrosinase de *Vitis vinifera* et la laccase de *Botrytis cinerea*. Applications technologiques. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux II

Dubernet M., Kalanquin D., Pardaille S., Cutzach-Billard I., **2009**. Étude de caractéristiques analytiques et organoleptiques de copeaux de chênes à usage œnologique. *Revue Française d'œnologie*, 237:8-16.

Dubourdieu, D., Lavigne, V., **1990**. Incidence de l'hydroxygénation sur la composition chimique et les qualités organoleptiques des vins blancs secs du bordelais. *Revue Française d'œnologie* 124:58-61.

du Toit W. J., Marais J., Pretorius, I. S., & du Toit, M., **2006**. Oxygen in must and wine: A review. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 27:76-94.

EPA Letter Recommendation of LDO Method 10360, **2006**.

Eveline J. Bartowsky, Henschke A., **2008**. Acetic acid bacteria spoilage of bottled red wine: A review, *International Journal of Food Microbiology*, 125 (1):60-70.

Escudero A., Asensio E., Cacho J., Ferreira V., **2002**. Sensory and chemical changes of young white wines stored under oxygen. An assessment of the role played by aldehydes and some other important odorants, *Food Chemistry*, 77 (3):325-331.

Fabre, S., **1994**. Destination de l'oxygène consommé par le vin. *Revue des œnologues* 71, 23-26.

Farines, V., Hebrard, G., Poupot, C., Painmanakul, P., Mietton-Peuchot, M., **2005**. Transfert d'oxygène dans les vins et les moûts. *Récents Progrès en Génie des Procédés* 92.

Fernández-Pachón M. S., Villaño D., García-Parrilla M. C., Troncoso A. M., **2004**. Antioxidant activity of wines and relation with their polyphenolic composition, *Analytica Chimica Acta*, 513 (1): 113-118.

Flanzy C., **1998**. Œnologie. Fondements scientifiques et technologiques, Editeur Tec & Doc. 1311p.

Fornairon C., Mazaauric J.P., Salmon J.M., Moutounet M., **1999**. Observation sur la consommation de l'oxygène pendant l'élevage des vins sur lies, *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 1 :79-86

Fornairon-Bonnefond C., Aguera E., Deytieux C., Sablayrolles J.P., Salmon J.M., **2003**. Impact of oxygen addition during enological fermentation on sterol contents in yeast lees and their reactivity towards oxygen. *J. Biosci. Bioeng.* 95(5): 496-503.

Fornairon-Bonnefond C., Salmon J. M., **2003**. Impact of oxygen consumption by yeast lees on the autolysis phenomenon during simulation of wine aging on lees. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51:2584-2590.

Frangipane M. T., De Santis D., Ceccarelli A., **2007**. Influence of oak woods of different geographical origins on quality of wines aged in barriques and using oak chips, *Food Chemistry*, 103 (1):46-54.

Fulcrand H., Dueñas M., Salas E., Cheynier V., **2006**. Phenolic reactions during winemaking and aging, *American Journal of Enology and Viticulture* 57 (3):289-297.

Gabelman A., Hwang S.T., **1999**. Hollow fiber membrane contactors, *Journal of Membrane Science* 159 (1-2):61-106.

García-Ochoa J., Khalfet R., Poncin S., Wild G., **1997**. Hydrodynamics and mass transfer in a suspended solid bubble column with polydispersed high density particles. *Chemical Engineering Science* 52:3827-3834.

Garde-Cerdan T., Ancin-Azpilicueta C., **2006**. Review of quality factors on wine ageing in oak barrels, *Trends in Food Science and Technology* 17:438-447.

Getaz, J., Fabre, S., **1990**. Mesure de l'absorption d'oxygène dans les moûts par la méthode D.B.O. Résultats et applications. *Revue Française d'oenologie* 124, 21-26.

Glampedaki P., Hatzidimitriou E., Paraskevopoulou A., Pegiadou-Koemtzopoulou S., **2010**. Surface tension of still wines in relation to some of their constituents: A simple determination of ethanol content *Journal of Food Composition and Analysis* 23:373-381

Glories Y., Bondet de la Bernardie C., **1990**. Rôle joué par l'oxygène et la température sur l'évolution du contenu phénolique du vin rouge. Mécanismes mis en œuvre. *In Actualités Œnologiques* 89, Dunod, Ed. : Paris, France, 398-402.

Gómez-Plaza E., Cano-López M., **2010**, A review on micro-oxygenation of red wines: Claims, benefits and the underlying chemistry. *Food Chemistry*, sous presse

Gourich B., **2006**. Analyse et étude comparative des performances hydrodynamiques et de transfert gaz-liquide dans trois types de réacteurs polyphasiques : colonne à bulles, airlift rectangulaire et émulsair. Thèse de doctorat d'état présentée à l'Université de Rabat le 29 mai 2006, 215p.

Guoliang Z., Zhihong Y., Sun Haimin S., Qin M., **2009**. Novel membrane contactors used in waste gaz/liquid separation. *Recent patents on engineering*, 3:18-24.

Heard G.M., Fleet G.H., **1988**. The effects of temperature and pH on the growth of yeast species during the fermentation of grape juice. *J. Appl. Bacteriol.*, 65, 23-28.

Hebrard G., **1995**. Etude de l'influence du distributeur de gaz sur l'hydrodynamique et le transfert de matière gaz-liquide des colonnes à bulles. Thèse de Doctorat, INSA Toulouse.

Hebrard G., Zeng J., Loubiere K., **2009**. Effect of surfactants on liquid side mass transfer coefficients: A new insight. *Chemical Engineering Journal*, 148 (1):132-138.

Hikita H., Asai S., Tanigawa K., Segawa K., Kitao M., **1981**. The volumetric mass transfer coefficient in bubble columns. *Chemical Engineering Journal* 22, 61-67.

Iwai Y., Eya H., Itoh Y, Arai Y., **1993**. Measurement and correlation of oxygen solubilities in aqueous solutions containing salts and sugar. *Fluid Phase Equilibria*. 83: 271-278.

Jamnongwong M., Loubiere K., Dietrich N., Hebrard G., **2010**. Experimental study of oxygen diffusion coefficients in clean water containing salt; glucose or surfactant: consequences on the liquid-side mass transfer coefficients, *Chemical Engineering Journal*, In Press, Accepted Manuscript

Janknecht P., Wilderer P. A., Picard C., Larbot A., Sarrazin J., **2000**. Investigations on Ozone Contacting by Ceramic Membranes, Ozone: Science & Engineering.: *Journal of the International Ozone Association*, 1547-6545, 22, (4):379-392.

Keller R., **1992**. Les chênes dans le Monde. Les chênes de tonnellerie de France : *Quercus petraea* et *Quercus robur*. In *Le bois et la qualité des vins et des eaux-de-vie*, Numéro spécial de *Connaissance de la Vigne et du Vin*. 7-28.

Kneifel K., Nowak S., Albrecht W., Hilke R., Just R., Peinemann K.-V., **2006**. Hollow fiber membrane contactor for air humidity control: Modules and membranes, *Journal of Membrane Science*, 276 (1-2):241-251.

Kutsche I., Gildehaus G., Schuller D., Schumpe A., **1984**. Oxygen solubilities in aqueous alcohol solutions. *J. Chem. Eng. Data*. 29:286-287.

Lafon Lafourcade, S., Larue, F., **1981**. Viabilité des cellules en fin de fermentation alcoolique. *Bulletin de la Société Française de Microbiologie Reims*, 147-172.

Lafon-Lafourcade S., **1983**. Wine and Brandy, *In Biotechnology*, Vol. 5 (eds H.J. Rehm and G. Reed) Verlag-Chemie, Weinheim, 81-163.

Larue F., **1978**. Les facteurs de survie de la levure et leur rôle sur la fermentation alcoolique du moût de raisin, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 2

Lavigne V., Pons A., Darriet P. Dubourdiou D., **2008**. Changes in the Sotolon Content of Dry White Wines during Barrel and Bottle Aging. *J. Agric. Food Chem.*, 56 (8):2688-2693.

Lemaire T., **1995**. La micro-oxygénation des vins. Rapport ENSAM, Montpellier, 145p.

Lemaire, T., and P. Ducournau. **2002**. Micro-oxygenation in early stages: immediate effects and long term consequences. in 13^{ème} Symposium International d'Enologie, Montpellier, France.

Levêque M.A., **1928**. Les lois de la transmission de la chaleur par convection. *J. Ann. Mines Paris* 13, 305-381.

Lewis W.K., Whitman W.G., **1924**. Principles of gas absorption, *Ing. End. Chem.*, 16 (12): 1215-1220.

Li H., Guo A., Wang H., **2008**. Mechanisms of oxidative browning of wine, *Food Chemistry*, 108 (1):1-13.

Liger-Belair G., **2005**. The physics and chemistry behind the bubbling properties of Champagne and sparkling wines: a state-of-the-art review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 2788-2802

Lonvaud-Funel A., **1976**. Recherches sur le gaz carbonique du vin. Thèse de Doctorat Œnologie, Université de Bordeaux II

Lopes de Figueiredo M.M., Calderbank P.H., **1979**. The scale-up of aerated mixing vessel for specified oxygen dissolution rates. *Chem. Eng. Sci.* 34(11): 1333-1338.

Lopes P., **2005**. Etude des phénomènes oxydatifs pendant le vieillissement en bouteille. Rôle de l'obturateur, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 2

Lopes, P., Saucier, C., Glories, Y., **2005**. Nondestructive colorimetric method to determine the oxygen diffusion rate through closures used in winemaking. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53:6967-6973.

Lorenzo C., Pardo F., Zalacain A., Alonso G.L., Salinas M.R., **2005**. Effect of Red Grapes Co-winemaking in Polyphenols and Color of Wines. *J. Agric. Food Chem.*, 3 (19):7609-7616.

Mansourizadeh A., Ismail A.F., Matsuura T., **2010**. Effect of operating conditions on the physical and chemical CO₂ absorption through the PVDF hollow fiber membrane contactor, *Journal of Membrane Science*, 353, (1-2):192-200.

Meistermann E., **1990**. Hyper-oxygénation des moûts - essais réalisés en Alsace. *Rev. Fr. Œnol.* 124: 62-64.

Mietton-Peuchot M., Condat C., Courtois T., **1997**. Use of gas-liquid porométrie measurements for selection of microfiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 133 (1):73-82.

Mietton Peuchot M., **2008**. La micro-oxygénation des vins après fermentation alcoolique. *L'union girondine des vins de Bordeaux*. 1040 :29-32.

Miller B., Munoz J., Wiesler F., **2005**. Boiler Feed Water Degasification Using Membrane Contactors. New Methods for Optimized Performance, Membrane Industrial Separations, International Water Conference, Charlotte, NC, IWC-05-79.

Moutounet M., Rigaud J., Souquet J.M., Cheuner V. **1990**. Influence de quelques paramètres sur l'oxydation des moûts de raisin. Interprétations technologiques. *Revue Française d'Œnologie*, 30, (124), 32-38.

Moutounet M., Ducourneau P., Chassin M., Lemaire T., **1995**. Appareillage d'apport d'oxygène aux vins. Son intérêt technologique, *Œnologie* 95. 2^{ème} ed. Technique & Documentation Lavoisier, Paris, 411-414.

Moutounet M., Mazaure J.P., P. Ducournau, Lemaire T., **2000**. Micro-oxygénation des vins. Principe et applications technologiques. in V^{ème} symposium d'œnologie de Salice de Terme, Salice de Terme, Italie.

Moutounet M. et Mazauric J.P., **2001**. L'oxygène dissous dans les vins. *Revue Française d'Œnologie*, 186: 12-15.

Nevarés I., del Álamo M., **2008**. Measurement of dissolved oxygen during red wines tank aging with chips and micro-oxygenation *Analytica Chimica Acta*, 621:1, 68-78.

Nevarés I., del Álamo M., and Gonzalez-Munoz C., **2010**. Dissolved oxygen distribution during micro-oxygenation. Determination of representative measurement points in hydroalcoholic solution and wines. *Analytica Chimica Acta*. 660 (1-2) :232-239.

Nikolantonaki M., Chiciuc I., Teissedre P.L., Darriet Ph., **2010**. Reactivity of volatile thiols with polyphenols in a wine-model medium: Impact of oxygen, iron, and sulfur dioxide, *Analytica Chimica Acta*, Volume 660, Issues 1-2, 15, 102-109.

Nishikawa N., Ishibashi M., Ohta H., Akutsu N., Matsumoto H., Kamata T., Kitamura H., **1995**. CO₂ removal by hollow-fiber gas-liquid contactor, *Energy Conversion and Management*, 36, (6-9), 415-418.

Nonier Bourden, M. F.; Vivas, N.; Absalom, C.; Vitry, C.; Fouquet, E.; Vivas de Gaulejac, N. **2008**. Structural diversity of nucleophilic adducts from flavanols and oak wood aldehydes. *Food Chem*. 107 : 1494-1505.

Ough C. S., Bell A. **1980**. Effects of Nitrogen Fertilization of Grapevines on Amino Acid Metabolism and Higher-Alcohol Formation during Grape Juice Fermentation. *Am.J. Enol. Vitic*. 31:2, 122-123.

O.I.V. (Organisation Internationale de la Vigne et Vin), **2009**. Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des mouts, O.I.V. Paris, France.

Painmanakul P., **2005**. Analyse locale du transfert de matière associé à la formation de bulles générées par différents types d'orifices dans différentes phases liquides Newtoniennes : étude expérimentale et modélisation. Thèse de Doctorat, INSA Toulouse.

Painmanakul P., Loubière K., Hébrard G., Buffière P., **2004**. Study of different membrane spargers used in waste water treatment: characterization and performance, *Chemical Engineering and Processing*, 43:1347-1359.

Painmanakul P., Loubière K., Hébrard G., Mietton-Peuchot M., Roustan M., **2005**. Effect of surfactants on liquid side mass transfer coefficient. *Chemical Engineering Science* 60 (22): 6480-6491.

Painmanakul P. et Hébrard G., **2008**. Effect of different contaminants on the α -factor: Local experimental method and modeling. *Chemical Engineering Research and Design*, 86 (11): 1207-1215.

Parish M.E., et Carroll D.E., **1985**. Indigenous Yeasts Associated with Muscadine (*Vitis rotundifolia*) Grapes and Musts. *Am. J. Enol. Vitic.* 36:2, 165-169.

Pasteur L. **1863**. Etudes sur les vins (première partie) : De l'influence de l'oxygène de l'air dans la vinification. Comptes-rendus de l'Académie des Sciences. LVII: 936-942.

Peinemann K.V., Pereira N.S., Giorno L., **2010**. Membranes for food applications, Membrane technology, Wiley, Vol. 3, 400p

Pérez-Magariño S., Sánchez-Iglesias M., Ortega-Heras M., González-Huerta C., González-Sanjosé M L., **2007**. Colour stabilization of red wines by microoxygenation treatment before malolactic fermentation, *Food Chemistry*, 101, I 3: 881-893.

Péron N., Cagna A., Valade M., Marchal R., Maujean A., Robillard B., Aguié-Béghin V., Douillard R., **2000**. Characterisation by drop tensiometry and by ellipsometry of the adsorption layer formed at the airchampagne wine interface, *Advances in Colloid and Interface Science*, 88 :19-36.

Perry R.H, **1997**. Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Edition, Mc Graw-Hill International Editions, 127p.

Poncet-Legrand C., Cartalade D., Putaux J.-L., Cheynier V., Vernhet A., **2003**. Flavan-3-ol aggregation in model ethanolic solutions: Incidence of polyphenol structure, concentration, ethanol content and ionic strength, *Langmuir* 19, (25), 10563-10572

Pontallier P., **1981**. Recherches sur les conditions d'élevage des vins rouges ; rôle des phénomènes oxydatifs, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 2

Rasmussen H.N., et U.F. Rasmussen. **2003**. Oxygen solubilities of media used in electrochemical respiration measurements. *Analytical Biochemistry*. 319: 105-113.

Remize P.J., **2002**. Etude d'un contacteur membranaire à membranes gaz-liquide pour le traitement des eaux, Mémoire de DEA, INSA Toulouse.

Riba J.P., **1990**. L'oxygène en solution : solubilité et lois de transfert, *Revue Française d'Œnologie*, n°124, 14-19.

Ribéreau-Gayon P., Dubourdieu D., Doneche B., Lonvaud A., **2004**. Traité d'œnologie : Tome 1, Microbiologie du vin. Vinifications, Editeur Dunod, 661 p.

Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D., **2004**. Traité d'œnologie : Tome 2, Chimie du vin, Stabilisation et traitement, Editeur : Dunod, 566 p.

Ribéreau-Gayon J., **1931**. Thèse Delmas éd. Bordeaux.

Rice R.G., Tupperainen J.M., Hedge R., **1981**. Dispersion and hold up in bubble columns. Comparison of rigid and flexible sparger, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 59, 677-687.

Rodriguez-Bencomo J. J., Ortega-Heras M., Perez-Magario S., Gonzalez-Huerta C., **2009**. Volatile Compounds of Red Wines Macerated with Spanish, American, and French Oak Chips, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (14): 6383-6391.

Rosenfeld E., Beauvoit B., Blondin B., Salmon J. M., **2003**. Oxygen consumption by anaerobic *Saccharomyces cerevisiae* in enological conditions: effect on fermentation kinetics. *Applied and Environmental Microbiology*, 69, 113-121.

Roustan M., **2003**. Transferts gaz-liquide dans procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux. Editions Dec & Doc, Paris, 212 & 393.

Ruen-ngam D., Wongsuchoto P., Limpanuphap A., Charinpanitkul T., Pavasant P., **2008**. Influence of salinity on bubble size distribution and gas-liquid mass transfer in airlift contactors, *Chemical Engineering Journal*, 141:222-232.

Sablayrolles, J.M. et P. Barre, **1986**. Evolution de la solubilité de l'oxygène au cours de la fermentation alcoolique d'un moût de raisin Étude sur milieux modèles. *Sciences des Aliments*, 6, (2), 177-184

Sablayrolles, J.M. **1990**. Besoins en oxygène lors des fermentations œnologiques. *Rev. Fr. Œnol.* 124: 77-79.

Sablayrolles J.M., **2009**. Control of alcoholic fermentation in winemaking: Current situation and prospect, *Food Research International*, 42, 418-424.

Salmon J.M., Fornairon-Bonfond C., Mazauric J.P., Moutounet M., **2000**. Oxygen consumption by wine lees: impact on lees integrity during wine aging. *Food Chem.* 71(4): 519-528.

Salmon J.M., **2006**. Interactions between yeast, oxygen and polyphenols during alcoholic fermentations: Practical implications, *LWT - Food Science and Technology*, 39, 9, 959-965.

Sanchez G.M., Sineiro T.J., Nunez M.J., **2008**. Extraction of polyphenols from white distilled grape pomace : Optimization and modeling, *Bioresource technology*, 99, (5), 1311-1318.

Sardeing R., Painmanakul P., Hébrard G., **2006**. Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients in gas-liquid systems: A first step to modelling. *Chem. Eng. Sci.* 61: 6249-6260.

Sartini E., Arfelli G., Fabiani A., Piva A., **2007**. Influence of chips, lees and micro-oxygenation during aging on the phenolic composition of a red Sangiovese wine. *Food Chemistry*, 104, 4, 1599-1604.

Schlapfer P., Audikowski T., Bukowiecki A., **1949**, Untersuchungen über das maximale sauerstoffaufnahmevermögen organischer flüssigkeiten und die jodometrische, Bestimmung des aufgenommenen Sauerstoffes *Schweizer Arch. Angew. Wiss. Tech.*, 15:299-307.

Schneider V., **1991**. Comportement des vins obtenus par oxygénation des moûts blancs. *Rev. Fr. Œnol.* 130: 33-42.

Schneider V., **1998**. Must hyperoxidation: a review. *American Journal of Enology and Viticulture* 49 (1), 65-70.

Shchukarev S.A., Tolmacheva T.A., **1968**. Solubility of oxygen in ethanol-water mixtures. *Journal of Structural Chemistry*. 9: 16-21.

Schumpe A., Deckwer W.D., **1982**. Gas holdups, specific interfacial areas, and mass transfer coefficient of aerated carboxymethyl cellulose solution in bubble column. *Industrial Engineering Chemical Process Design and Development* 21:706-711.

Strehaiano, P. **1990**. Oxygène et activité des levures. *Rev. Fr. Œnol.* 124: 68-71.

Simon C., **2003**. Structure et dynamique de protéines de la salive humaine en interaction avec les tanins du vin de bordeaux, Thèse de l'Université Bordeaux 1.

Singleton V.L., **1979**. Oxidations of wines. I. Young white wines periodically exposed to air. *Am. J. Enol. Vitic.* 30: 49-54.

Singleton V. L., **1987**. Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems: observation and practical implications. *American Journal of Enology and Viticulture*, 38, 69-77.

Singleton V.L., **1989**. Browning and oxidation of musts and wines. Proc. 4th Ann. Midwest Regional Grape and Wine Conf. 4: 87-93.

Singleton V. L., **1995**. Maturation of wines and spirits: Comparisons, facts, and hypotheses. *American Journal of Enology and Viticulture*, 46(1), 98-115.

Souchon I., Athes V., Bes M., **2007**. Désalcoolisation partielle de vin par contacteur membranaire, Journée du Club Français des Membranes, Les membranes dans l'agro-alimentaire, Paris.

Sousa C., Mateus N., Silva A.M.S., González-Paramás A.M., Santos-Buelga C., De Freitas V., **2007**. Structural and chromatic characterization of a new malvidin-3-glucoside-vanillyl-catechin pigment. *Food Chem.* 102:1344-1351.

Spayd S. E., Wample R.L., Stevens R.G., Evans R.G., Kawakami A.K., **1993**. Nitrogen Fertilization of White Riesling in Washington: Effects on Petiole Nutrient Concentration, Yield, Yield Components, and Vegetative Growth. *Am. J. Enol. Vitic.* 44:4, 378-386.

Spillman P.J.; Pollnitz A.P.; Liacopoulos D., Pardon K. H., Sefton M. A., **1998**. Formation and degradation of furfuryl alcohol, 5-methylfurfuryl alcohol, vanillyl alcohol, and their ethyl ethers in barrel aged wines. *J. Agric. Food Chem.*, 46:657-663.

Sponholz W.R., **1993**. Wine spoilage by microorganisms, In: G.H. Fleet, Editor, Wine Microbiology and Biotechnology, Harwood Academic, Chur, Switzerland, 395-420.

Strehaiano P., **1990**. Oxygène et activité des levures. *Revue des Œnologues*, 124, 68-71.

Treybal R.E. **1980**. Mass-Transfer Operations, third edition, Mc Graw-Hill International Editions, 142p.

Trystram G., Bimbenet J. J., Duquenoy A., **2007**. Génie des procédés alimentaires, Des bases aux applications, Collection: Technique et Ingénierie, Dunod, 592p

Verhallen P.T.H.M., Oomen L.J.P., Elsen A.J.J.M., Kruger J., **1984**. The diffusion coefficients of helium, hydrogen, oxygen and nitrogen in water determined from the permeability of a stagnant liquid layer in the quasi-s. *Chem. Eng. Sci.* 39 (11): 1535-1541.

Vivar-Quintana A.M., Santos-Buelga C., Rivas-Gonzalo J.C., **2002**. Anthocyanin derived pigments and color of red wines, *Analytica Chimica Acta*, 458 (1), 147-155.

Vivas N., Glories Y., **1993**. Les phénomènes d'oxydo-réduction liés à l'élevage en barrique des vins rouges : aspects technologiques. *Rev. Fr. Œnol.* 142: 33-38.

Wickramasinghe S.R., Semmens M. J., Cussler, E.L., **1992**. Mass transfer in various hollow fibre geometries, *Journal of Membrane Science*, 69, 235-250.

Wild G., LaraMarquez A., Poncin S., Midoux N., **1994**. Revue critique de techniques de détermination du coefficient volumique d'adsorption gaz/liquide $k_L \cdot a$ dans les réacteurs utilisés en biotechnologie. *Récents Progrès en Génie des Procédés* 34 (8), 109-114.

Wilke C.R., Chang P.. **1955**. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE J.* 1 (2): 264-270.

Yanniotis S., Kotseridis G., Orfanidou A., Petraki A., **2007**. Effect of ethanol, dry extract and glycerol on the viscosity of wine. *Journal of Food Engineering*, 81, 399-403.

Zhang Y., McLaughlin J. B., Finch J. A., **2001**. Bubble velocity profile and model of surfactant mass transfer to bubble surface, *Chemical Engineering Science*, 56 (23):6605-6616.

Anton Paar, **2005**. CarboQC Brochure. <http://www.anton-paar.com>

Liqui-Cel[®] Membrane Contactors, Operating Guide, **2009**. www.liqui-cel.com

LDO - Sonde d'oxygène, **2010**. <http://www.hach-lange.fr>

Norme AFNOR NF EN 872

Norme AFNOR NF T 90-02

ANNEXE 1 :

PROTOCOLES D'ANALYSES

TITRE ALCOMETRIQUE VOLUMIQUE (TAV)

Séparation de l'alcool du vin par entraînement à la vapeur

Mode opératoire :

- Mesurer exactement 200 mL de vin avec une fiole jaugée et prendre sa température.
- Verser 12 mL de lait de chaux 4 N saturée dans le barboteur de l'appareil. Dans ce cas, on met la chaux au début pour que la vapeur soit alcalinisée avant d'entraîner le vin et puis neutraliser les acides volatils.
- Verser 5 gouttes d'antimousse.
- Verser le vin dans le barboteur de l'appareil à l'aide d'un entonnoir prévu à cet usage, sans perdre une goutte en rinçant avec la pissette le col de la fiole quand elle est en position horizontale. Rincer trois fois la fiole en opérant de la même façon.
- Rincer le réfrigérant.
- Mettre le bout du réfrigérant (tige en verre) dans la fiole, dans un fond d'eau.
- Appuyer sur le bouton d'entraînement.
- Quand on a recueilli 2/3 du volume initial (en 5 à 10'), sortir la fiole de l'étrier en rinçant le bout du réfrigérant. Arrêter l'entraînement.
- Prendre la température du distillat. La ramener à la température du vin +/- 2°C et ajuster la fiole avec de l'eau distillée.
- Rincer l'appareil en ouvrant la vanne de vidange et en faisant couler de l'eau distillée dans le barboteur.

Détermination de TAV par balance hydrostatique

Mode opératoire :

- 1 - Verser le distillat dans le cylindre de mesure jusqu'à atteindre le niveau (70 mL).
- 2 - Plonger le flotteur dans le liquide et insérer sur le bord du cylindre la sonde de température.
- 3 - Agiter le flotteur pour homogénéiser la température du distillat en évitant de créer des bulles d'air adhérentes au flotteur.
- 4 - Bien positionner le cylindre sur le "centre cylindre" puis accrocher le flotteur sur sa suspension.

- 5 - Vérifier que le flotteur n'est pas en contact avec le cylindre.
 6 - Lire la valeur de TAV après arrêt de clignotement. (TAV corrigé à 20°C lecture directe)

ACIDITE TOTALE

Mode opératoire :

- Dans un bécher de 250 mL , placer :
 - 1) 5 mL de vin décarboniqué
 - 2) 10 mL d'eau distillée
 - 3) 4 à 5 gouttes de bleu de bromothymol à 4 g.L⁻¹
- Titrer par la soude N/10, fraîchement préparée, soit n mL versés, jusqu' à la couleur bleu canard

Concentration, g.L⁻¹ :

- H₂SO₄ = n × 0,98
- Acide tartrique = n × 1,5

Remarque : pour décarboniquer un vin, placer moins de 50 mL de vin dans un erlen de 300 mL relié à une pompe a vide. Agiter sous vide pendant 3 minutes à 25°C et jusqu'à 10 minutes.

ACIDITE VOLATILE

Mode opératoire (par entraînement à la vapeur) :

- Introduire 15 mL de vin décarboniqué dans le barboteur de l'appareil. pour faire la distillation.
- Recueillir le distillat dans un erlenmeyer de 300 mL.
- Titrer l'acidité du distillat avec de la soude N/10 en présence de phénolphtaléine. Soit n mL versés.
- Après le titrage acidimétrique du distillat, passe en milieu acide avec une goutte d' HCl ¼. Ajouter 1 mL de thiodène et titrer par l'iode N/100 : soit n^I mL versés.
- Le milieu est alcalinisé jusqu'au virage au rose de la phénolphtaléine avec une solution de borate de soude. Ajouter un cristal d'iodure de potassium pour sensibiliser le virage du thiodène. Titrer par l'iode N/100 jusqu'à la coloration bleu stable : soit n^{II} mL versés.

Concentration exprimée en acide acétique, g.L⁻¹ :

$$= 0,400 \times n - \frac{n^I}{10} - \frac{n^{II}}{20}$$

SUCRES REDUCTEURS

On opère sur un vin déféqué au charbon. La vin déféqué est placé dans la burette et est versé par petites quantités sur une prise d'essai de liqueur de Fehling amenée à ébullition jusqu'à ce que l'on arrive à une complète décoloration de cette liqueur.

On utilise 5 mL d'une liqueur de Fehling correspondant à 25 mg de sucres réducteurs, étendus par environ 10 mL d'eau distillée.

Si le volume de vin utilisé est n mL, la concentration en sucres (g.L^{-1}) sera :

$$c = \frac{25}{n}$$

MATIERES SECHES

- placer une coupelle en aluminium dans l'étuve à 100°C durant 4 h, puis dans un dessiccateur pendant 10min.
- peser la coupelle, relever la masse m_1 .
- ajouter dans la coupelle V=50 mL d'échantillon.
- replacer ensuite la coupelle avec l'échantillon dans l'étuve à 100°C, pendant 24 h, puis dans un dessiccateur pendant 10min. Peser, relever la masse m_2 .
- calculer la masse de M.S. en g.L^{-1} selon la formule suivante : $[(m_2-m_1)/V] = x (\text{g.L}^{-1})$

MATIERES EN SUSPENSION (NORME AFNOR NF EN 872)

La détermination des Matières En Suspension (M.E.S.) est réalisée par filtration sur membranes :

- placer un filtre membrane Pall Corporation avec un seuil de coupure à 0,45 μm à sécher dans une coupelle en aluminium dans l'étuve à 100°C durant 4 h, puis dans un dessiccateur pendant 10min.
- peser la coupelle, relever la masse m_1 .
- placer le filtre sur un système de filtration sous vide, et filtrer V=50 mL d'échantillon.
- replacer ensuite la coupelle avec la membrane dans l'étuve à 100°C, pendant 24 h, puis dans un dessiccateur pendant 10min. Peser, relever la masse m_2 .
- calculer la masse de M.E.S. en g.L^{-1} selon la formule suivante : $[(m_2-m_1)/V] = x (\text{g.L}^{-1})$.

CARACTERISTIQUES CHROMATIQUES (CIELAB) (OIV, 2008)

La méthode spectrophotométrique de l'analyse de la couleur CIELab, par la mesure de transmittance à un intervalle de longueur d'onde de 5 nm tout au long du spectre visible (380-770 nm), est définie par la Commission International de l'Eclairage en 1976. Elle permet de reproduire les sensations de couleur ressenties par un observateur à partir des trois coordonnées colorimétriques ou de chromaticité (L^* , a^* , b^*), attribuées à la couleur d'un échantillon.

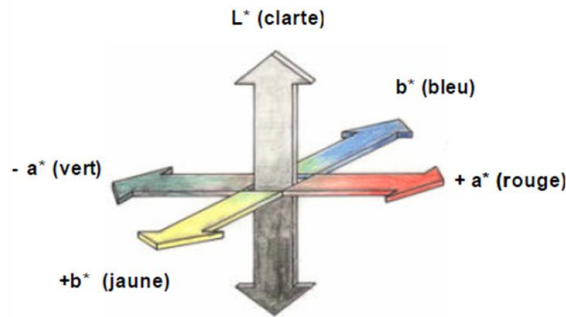


Diagramme des coordonnées colorimétriques selon la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE. 1976)

L* - représente la luminance ou la clarté (intensité lumineuse en candela par m²) matérialisée par l'axe vertical de la sphère graduée de 0 à 100%, du noir au blanc.

a* et b* - représente la chrominance représentée par deux axes perpendiculaires dans le plan équatorial de la sphère. a* correspond à la portion vert-rouge de la couleur (a* < 0 → vert, a* > 0 → rouge) et b* correspond à la portion bleu-jaune de la couleur (b* < 0 → bleu, b* > 0 → jaune).

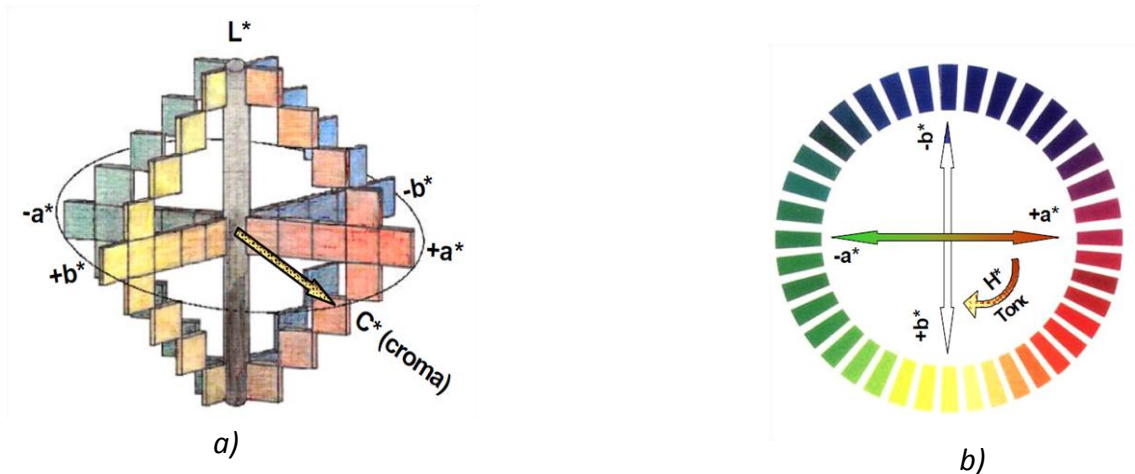
Ces trois caractéristiques chromatiques ont des grandeurs dérivées, à savoir :

C* - la Chroma qui définit la chromie est représentée par l'équation suivante :

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

H* - le ton (l'angle de teinte), exprimé en degrés et qui varie de 0 à 360°, défini par la fonction mathématique suivante :

$$H^* = \text{tg}^{-1} \times (b^* / a^*)$$



a – espace CIELab de couleur à partir d'une représentation cartésienne séquentielle ou continue des 3 axes orthogonaux L*, a* et b*

b – diagramme séquentiel et/ou continu des coordonnées colorimétriques a et b et de magnitude dérivée comme le ton – H* (OIV, 2008)

ΔE^* - l'écart de couleur global, déterminé à partir de cette équation :

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta C^*)^2 + (\Delta H^*)^2}$$

ANTHOCYANES

Préparer une solution de composition suivante :

- 1 mL de vin
- 1 mL d'éthanol à 0.1% d'HCl (33%)
- 20 mL d'HCl à 2%. (2 mL HCl conc./100 mL H₂O dist.)

Dans deux tubes à essais, placer 10 mL de la solution. Dans le premier 4 mL d'eau distillée et dans le second 4 mL d'une solution de bisulfite de sodium à 15 %. La décoloration est pratiquement instantanée, cependant on mesure les densités optiques après 20 minutes d'attente. Ces mesures sont faites à 520 nm par rapport à l'eau sous 1 cm de parcours optique.

La concentration est donnée en mg.L⁻¹ en reportant la différence des densités optiques :

$$C = 875 \times \Delta d$$

875 : pente de la droite d'étalonnage obtenue à partir de malvidine-3-glucoside

DOSAGE DES TANINS TOTAUX

Dans deux tubes à essais, un tube bouché et un tube non bouché, 4 mL de vin dilué 50 fois, 2 mL d'eau distillée et 6 mL d'HCl (12 N) sont introduits. Le Tube est bouché et maintenu à 100°C pendant 30 min au bain marie. les deux tubes sont laissés plusieurs heures à température ambiante jusqu'à ce qu'ils atteignent la même température. 1 mL d'éthanol à 95% est ajouté dans les deux tubes La densité optique à 550 nm est mesurée par rapport à l'eau sous 1 cm de trajet optique

La concentration en tanins totaux (g.L⁻¹) est égale à $19,33 \times \Delta d$

SO₂ LIBRE ET SO₂ TOTAL

SO₂ libre (méthode Ripper)

- Prise d'essai de 10 mL de vin dans un bêcher de 250 mL.
- Ajout d'un indicateur d'iode
- Ajout de 1 mL d'H₂SO₄ 1/3
- Titration à l'iode N/100
- Descente de burette :

vins blancs : $n \text{ mL} \times 32 = X \text{ mg.L}^{-1} \text{ SO}_2 \text{ libre}$

vins rouges : $(n - 0,2) \text{ mL} \times 32 = X \text{ mg.L}^{-1} \text{ SO}_2 \text{ libre}$

SO₂ total (OIV, 2009)

- Prise d'essai de 25 mL de vin dans un bêcher de 250 mL.

- Ajout 10 mL NaOH 1N
 - Attendre 5 min
 - Ajout de 5 mL d'H₂SO₄ 1/3
 - Ajout d'un indicateur d'iode (thiodene)
 - Titration à l'iode N/100
 - Descente de burette :
- $n \text{ mL} \times 12,8 = X \text{ mg.L}^{-1} \text{ SO}_2 \text{ total}$

INDICES CARACTERISTIQUES DES TANINS

(Ribéreau-Gayon P. et al., 2004)

Indice de dialyse

2 mL de vin dans boudin de cellophane par rapport à 20 mL de solution synthétique (12% éthanol, 5 g.L⁻¹ Ac.tartrique neutralisé 1/3, pH 3,2)

Agitation manuelle deux fois par jour. Au bout de 3 jours : mesure do 280 sur le dialysat (dilution 1/10 H₂O) → d

mesure de do 280 sur le vin (dilution 1/100 H₂O) → do

$$I = \frac{(do - d)}{do} \times 100$$

Indice HCl

10 mL vin + 15 mL HCl + 5 mL H₂O → t = 0 ; mesure d 280 après dilution au 1/30 (5 mL/150 mL) → do

10 mL vin + 15 mL HCl + 5 mL H₂O → t = 7 H ;

centrifugation, 10 minutes 3000 tours/mn

mesure d 280 après dilution au 1/30 (5 mL /150 mL) → d

$$I = \frac{(do - d)}{do} \times 100$$

Indice de gélatine

50 mL vin + 5 mL gélatine soluble à froid (solubilisée à 70 g.L⁻¹ → t = 3 jours, centrifugation, dosage des tanins après dilution au 1/50 → C (g.L⁻¹)

50 mL vin + 5 mL H₂O → t = 0 ; dosage des tanins après dilution au 1/50 → Co (g.L⁻¹)

$$I = \frac{(Co - C)}{Co} \times 100$$

INDICES CARACTERISTIQUES DE LA COULEUR

Pigments polymérisés

5 mL de vin + 45 mL solution synthétique, pH 3,2 + 0,2 mL de métabisulfite de Na à 20 % → t = 5 mn, mesure d 420 et d 520 (10 mm de parcours optique) → IC (SO₂)

5 mL de vin + 45 mL solution synthétique pH 3,2 + 0,2 mL H₂O
→ t = 0, mesure d 420 et d 520 (10 mm de parcours optique)
→ IC (H₂O)

$$I = \frac{IC(SO_2)}{IC(H_2O)} \times 100$$

Indice d'ionisation

{ 10 mL de vin + 2 mL H₂O t = 0, mesure d 520 d₁ (1 mm de parcours optique)
pH du vin { 10 mL de vin + 2 mL SO₂ (hydrogénosulfite de Na d = 1,24)
{ → t = 5 mn, mesure d 520 (1 mm de parcours optique) → d₂

$$\Delta d_a = d_1 - d_2 \frac{12}{10} = \text{Contribution des anthocyanes colorés à la densité optique à 520 nm}$$

{ 1 mL de vin + 7 mL HCl $\frac{N}{10}$ + 2 mL H₂O t = 0
{ mesure d 520 → d'₁ (parcours optique = 10 mm)
pH = 1,2 { 1 mL de vin + 7 mL HCl $\frac{N}{10}$ + 2 mL SO₂ (hydrogénosulfite)
{ de Na, d = 1,24)
{ → t = 5 mn, mesure d 520 → d'₂ (parcours optique de 10 mm)

$$\Delta d_\beta = d'_1 - d'_2 = \text{Concentration de 95 p.100 des anthocyanes à la densité optique}$$

$\Delta d_\gamma = \Delta d_\beta \times \frac{100}{95} = \text{Densité optique de la totalité des molécules d'anthocyanes sous forme colorée}$

$$I = \frac{\Delta d_\alpha}{\Delta d_\lambda} \times 100 = \text{Indice d'ionisation}$$

ANALYSES MICROBIOLOGIQUES

Préparation des milieux nutritifs géloses

LEVURES :

(par boîte de Petri de diamètre 95 mm)

- 0,2 mL de diphényle
- 0,1 mL de pénicilline
- 0,2 mL de chloramphénicol
- 5 mL de milieu nutritif (T°C ambiante)
- 5 mL de gélose (T=40 à 50°C)

BACTERIES ACETIQUES:

(par boîte de Petri de diamètre 95 mm)

- 0,2 mL de pimarinine
- 0,1 mL de pénicilline *pour la croissance des bactéries acétiques*
- 5 mL de milieu DUBOIS (T°C ambiante)
- 5 mL de gélose (T=40 à 50°C)

BACTERIES LACTIQUES :

(par boîte de Petri de diamètre 95 mm)

- 0,2 mL de pimarinine
- 5 mL de milieu DUBOIS (T°C ambiante)
- 5 mL de gélose (T=40 à 50°C)

DENOMBREMENT DES MICROORGANISMES PAR FILTRATION SUR MEMBRANE

(1 à 10² cellules viables/mL)Préparation des boîtes de Petri
avec le milieu nutritif, les inhibiteurs et la gélose

Stérilisation de la rampe de filtration

Les opérations
s'effectuent
en atmosphère et
matériel stériles

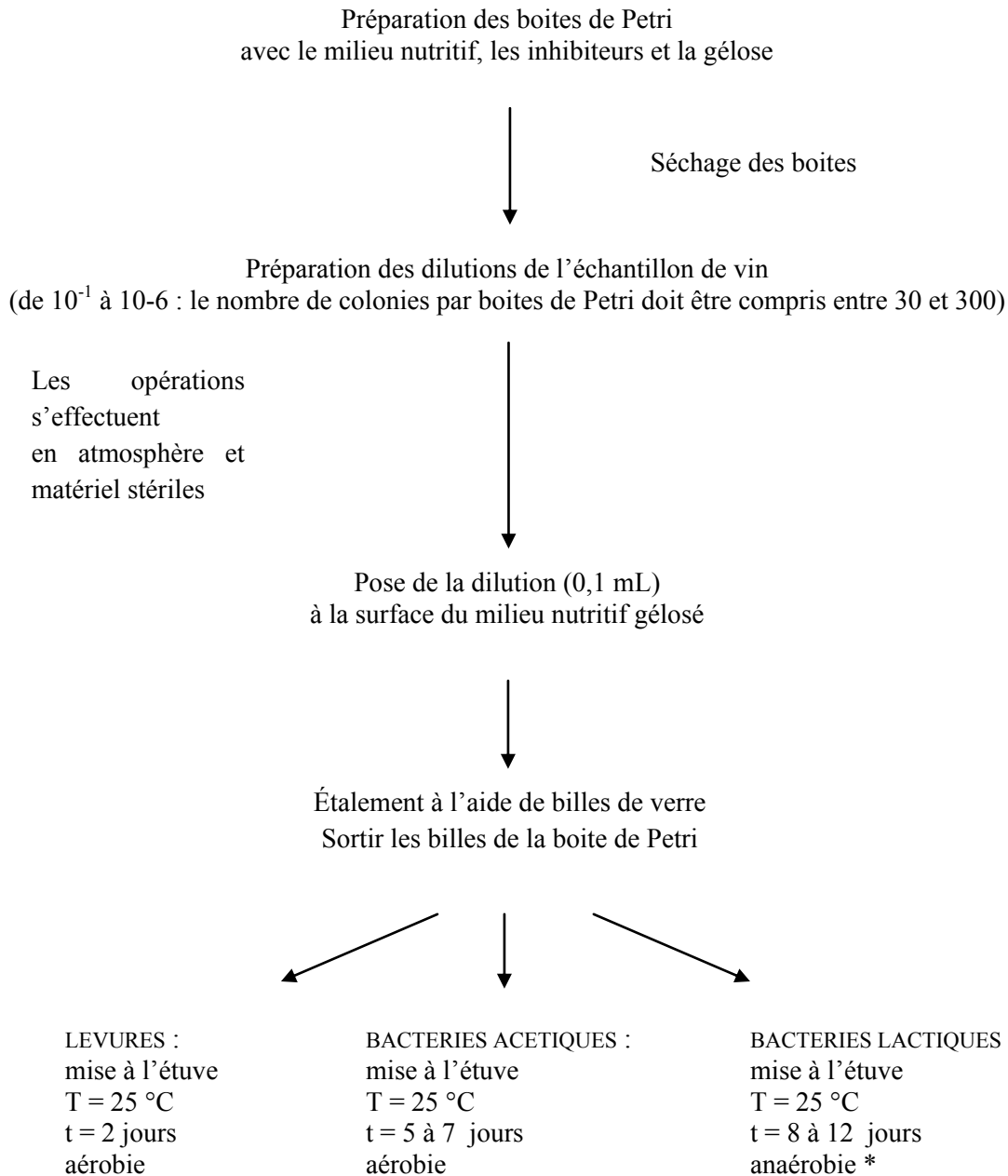
Refroidissement, 5 à 10 min

Pose de la membrane de filtration
(diamètre 47 cm, seuil de rétention absolu 0,45 µm)Pose de la membrane de filtration
(diamètre 47 cm, seuil de rétention absolu 0,45 µm)Filtration du volume de vin
(de 1 à 200 mL)LEVURES :
mise à l'étuve
T = 25 °C
t = 2 jours
aérobieBACTERIES ACETIQUES :
mise à l'étuve
T = 25 °C
t = 5 à 7 jours
aérobieBACTERIES LACTIQUES :
mise à l'étuve
T = 25 °C
t = 8 à 12 jours
anaérobie *

Lecture des boîtes sous la loupe binoculaire.

* anaérobie – jarre + générateur carbonique et l'hydrogène (BBL GAS PACK)

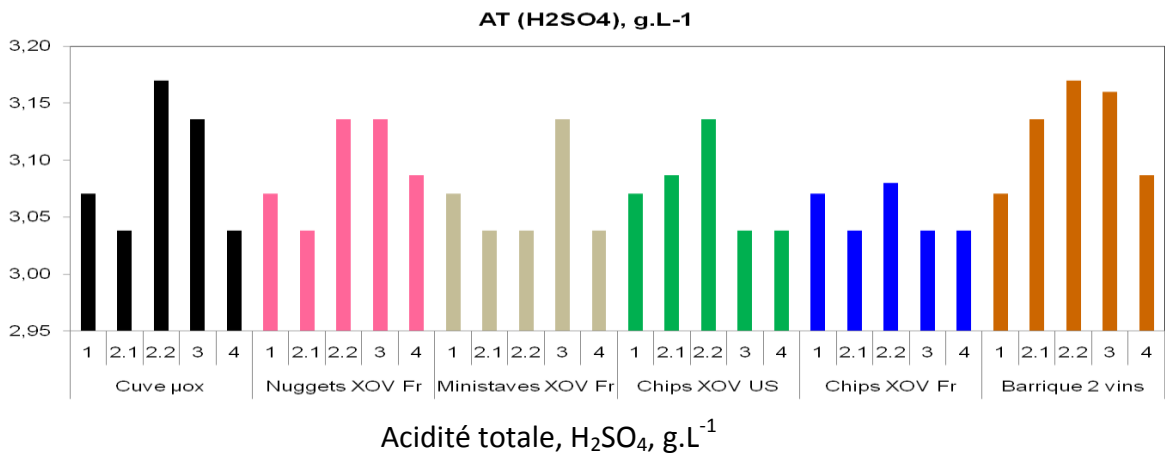
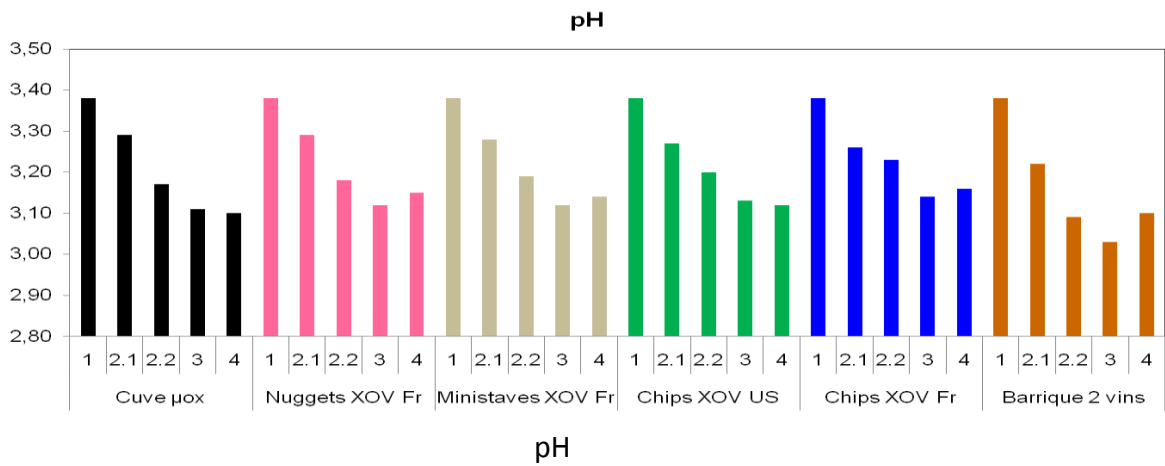
DENOMBREMENT DES MICROORGANISMES EN « SURFACE »
(10^3 à 10^8 cellules viables/mL)

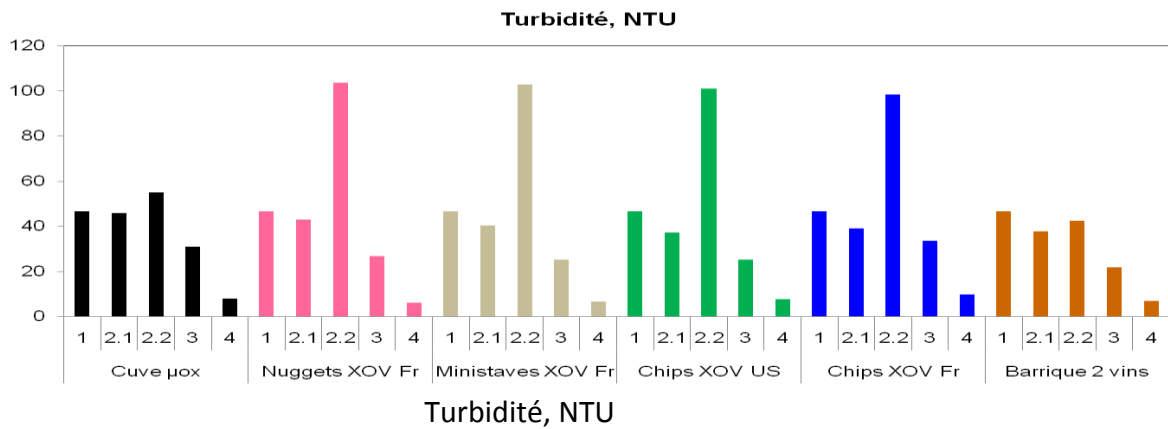
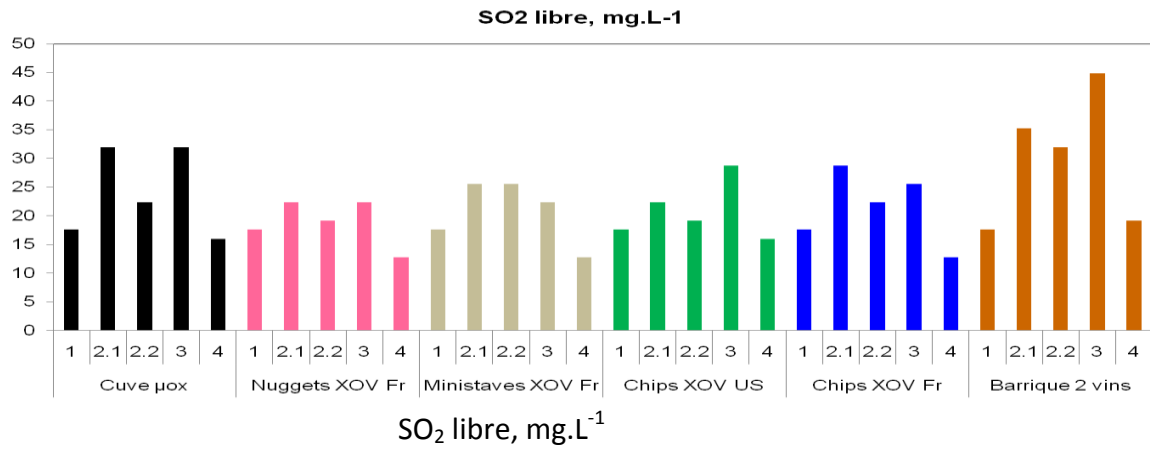
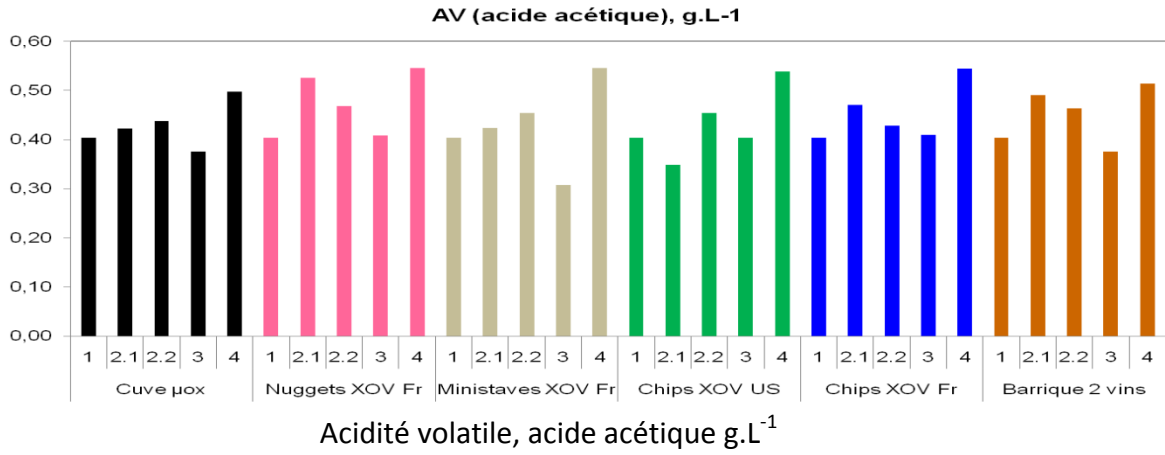


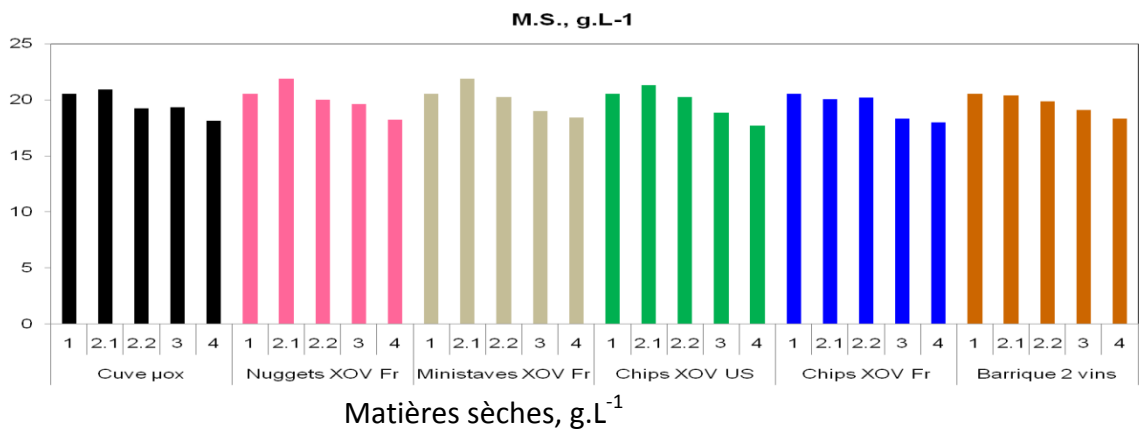
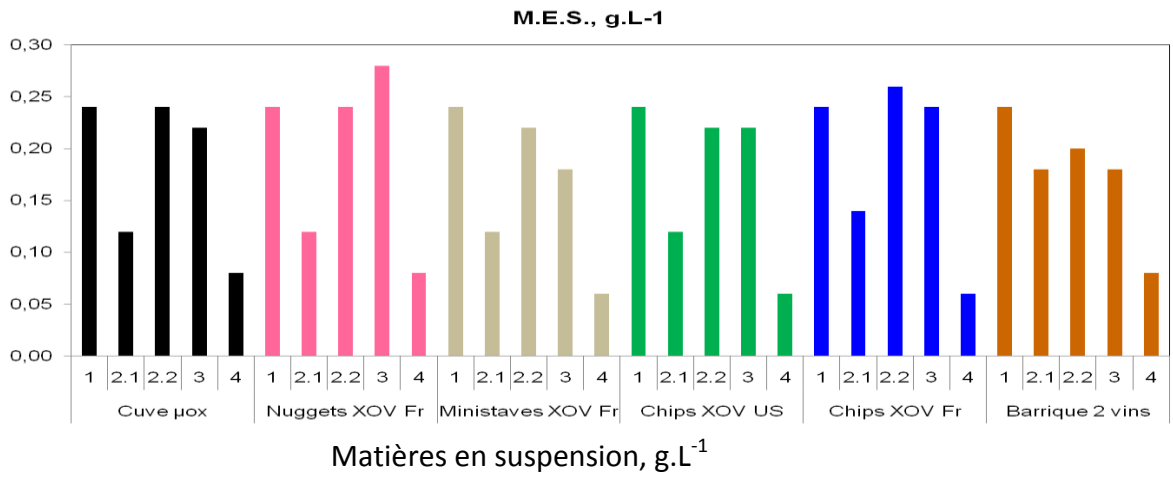
Lecture des boîtes sous la loupe binoculaire.

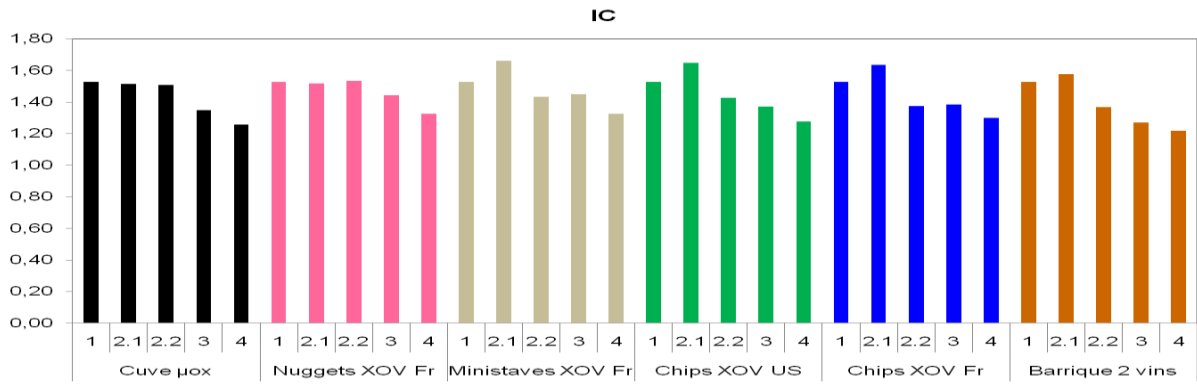
* anaérobie – jarre +générateur carbonique et l'hydrogène (BBL GAS PACK)

ANNEXE 2 :

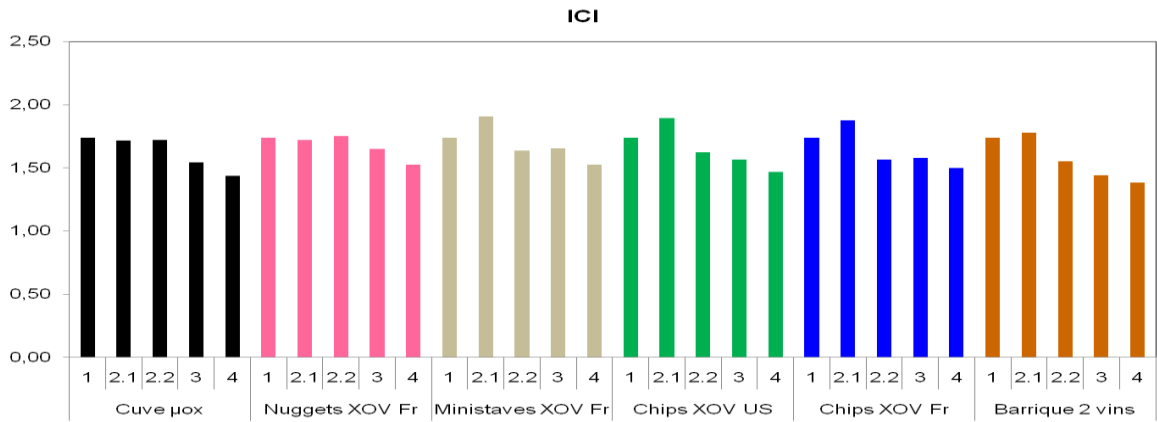
CHAPITRE 5 – Micro-oxygénation à différentes étapes de l’élaboration du vin
RESULTATS D’ANALYSES




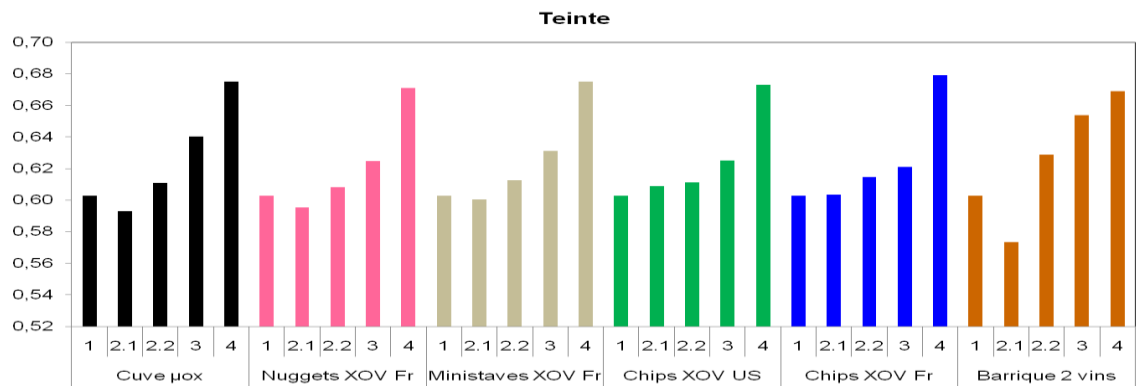




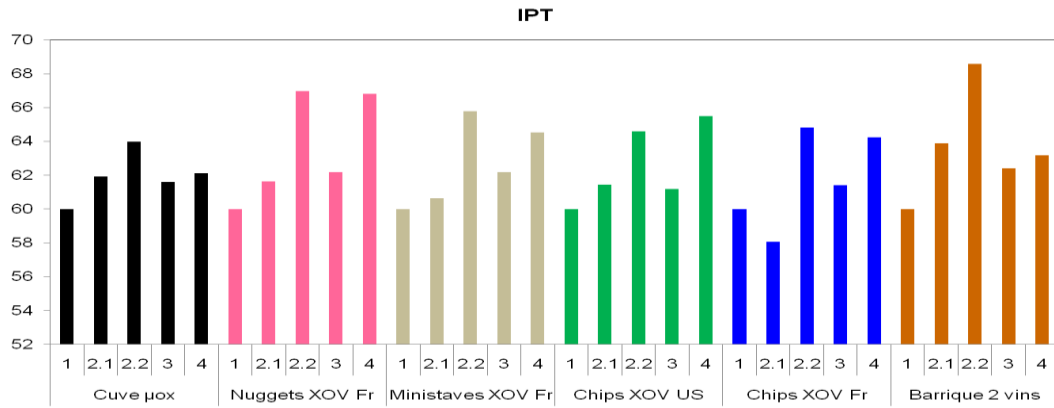
IC



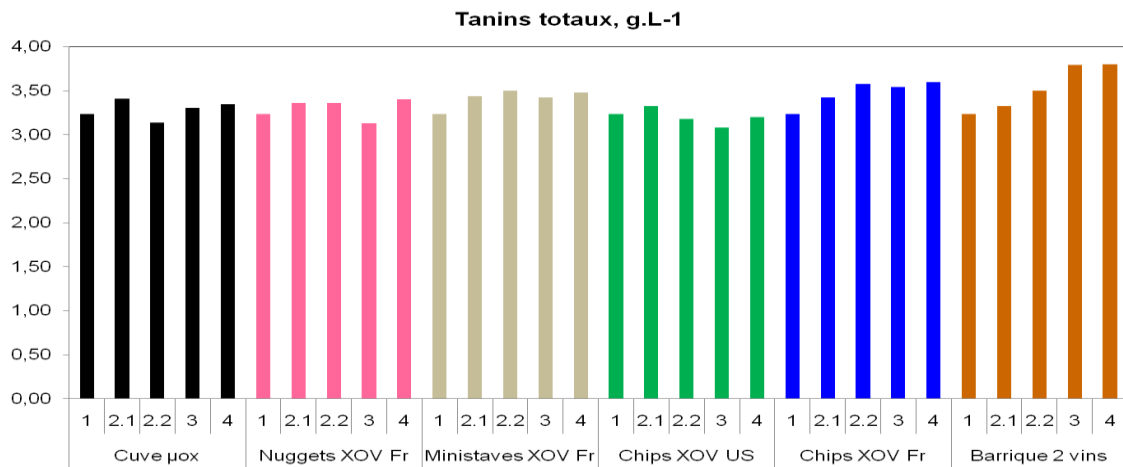
IC^I



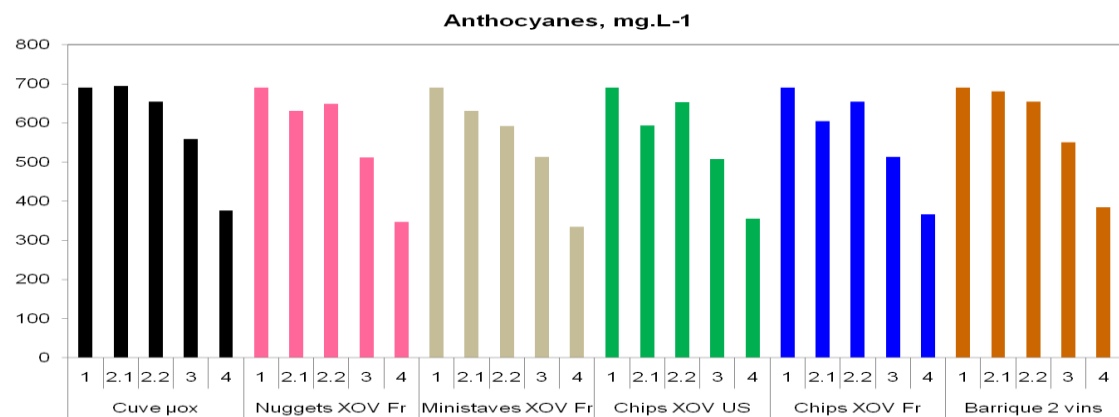
Teinte



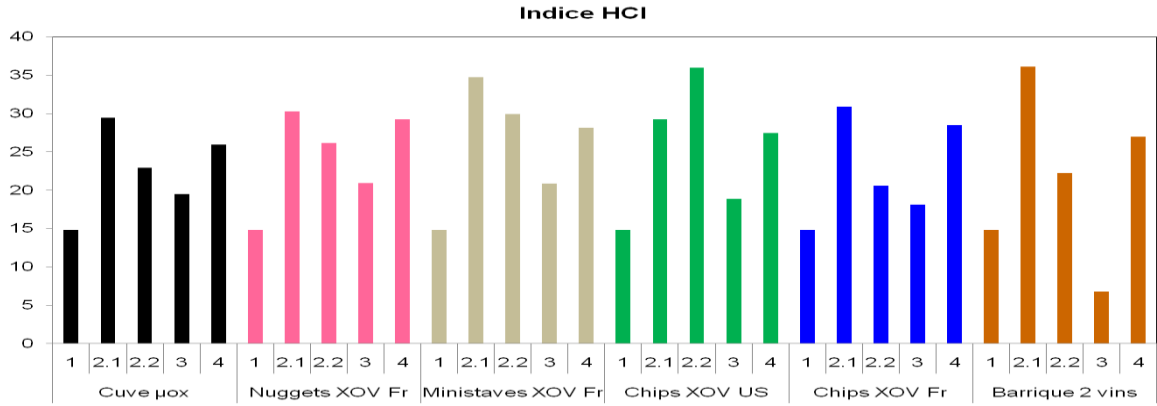
IPT



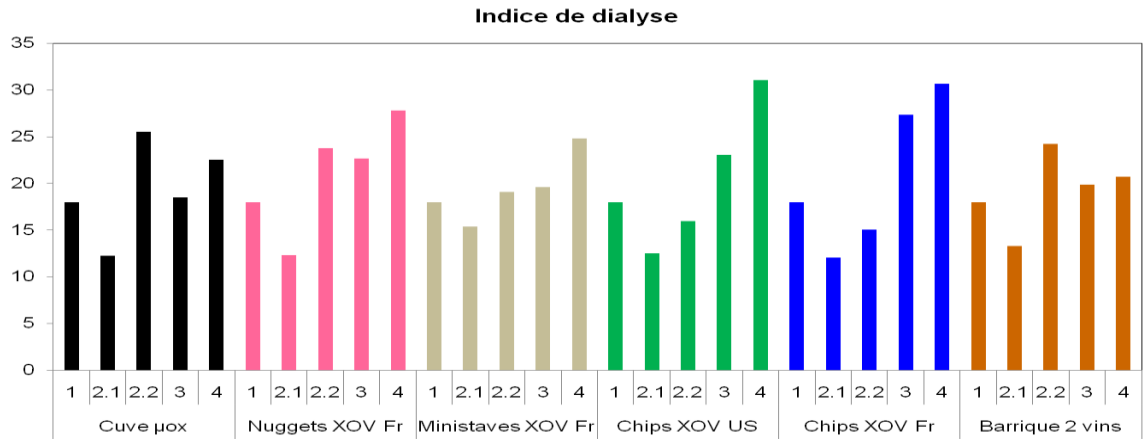
Tanins totaux, g.L⁻¹



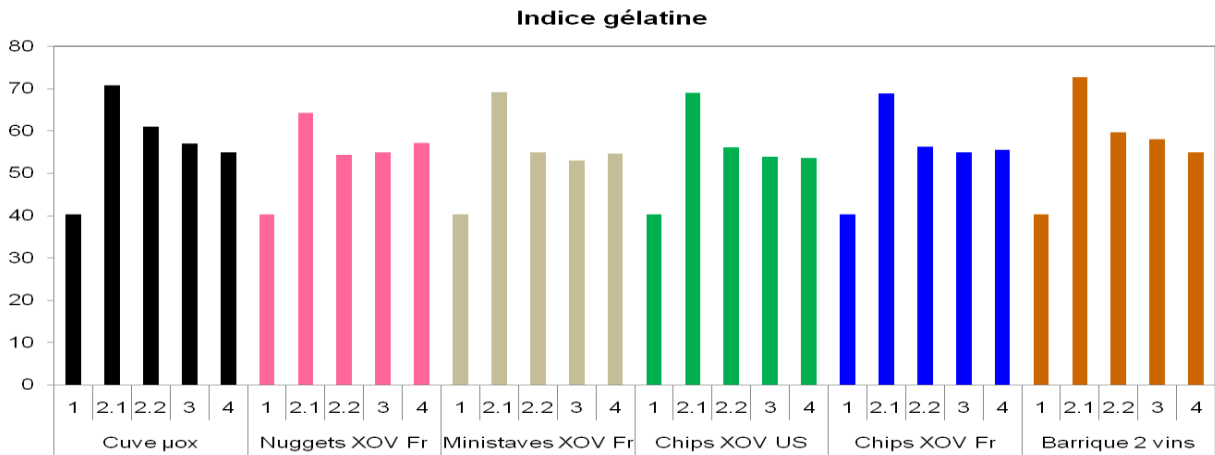
Anthocyanes, mg.L⁻¹



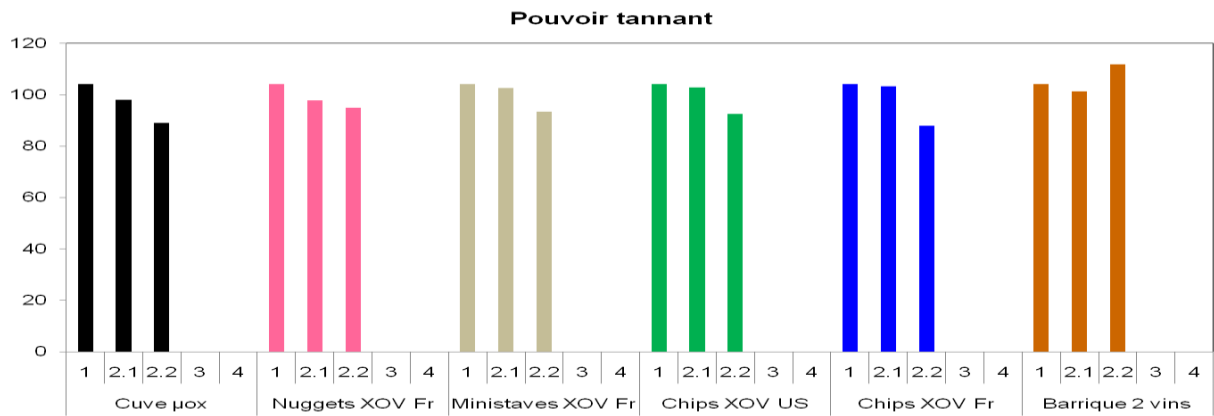
Indice HCI



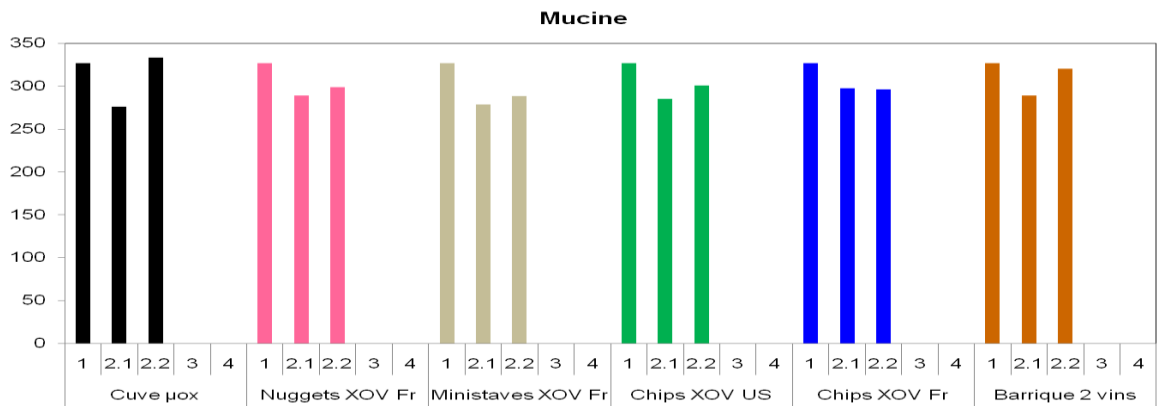
Indice de dialyse



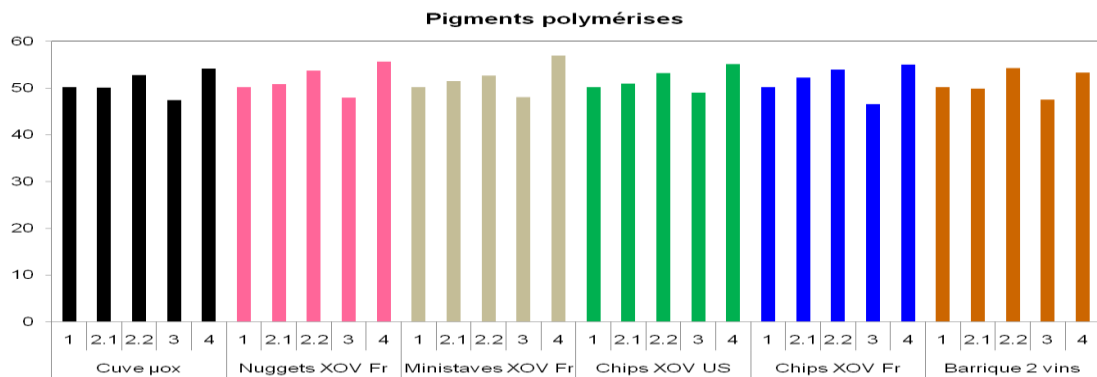
Indice g elatine



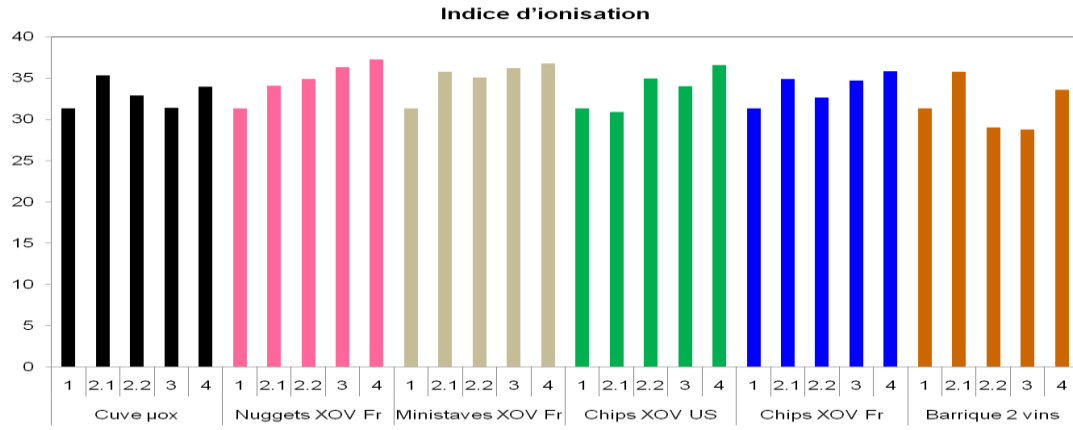
Pouvoir tannant



Indice mucine

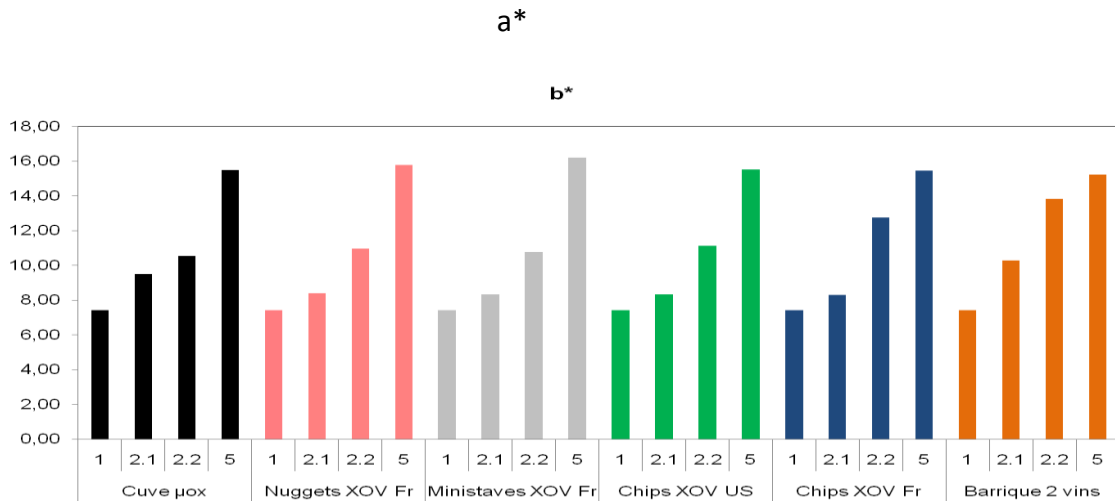
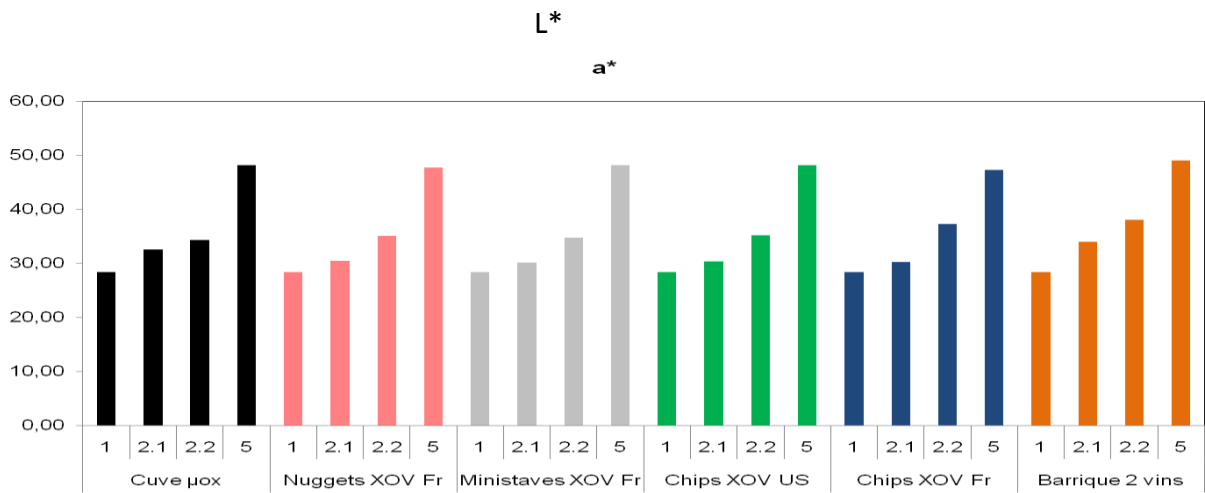
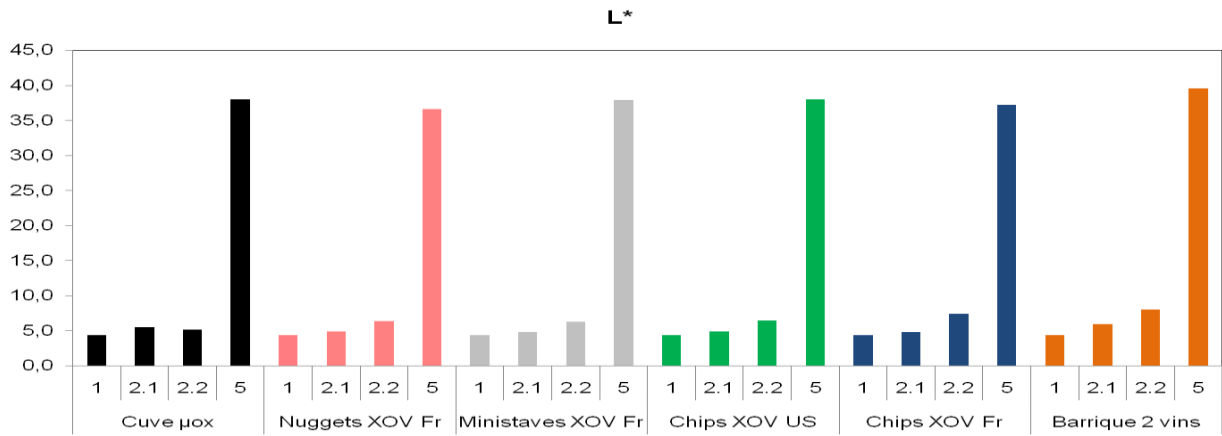


Pigments polymérisés

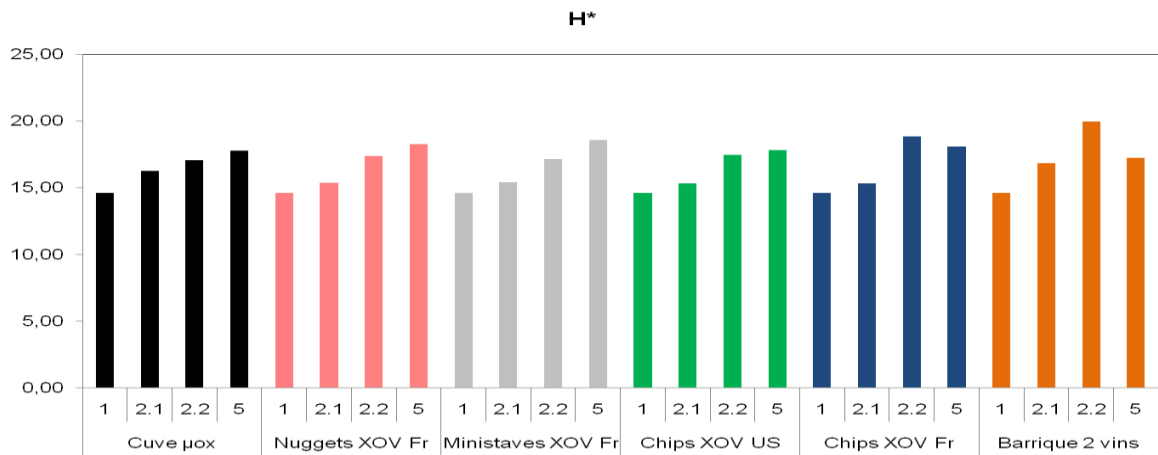
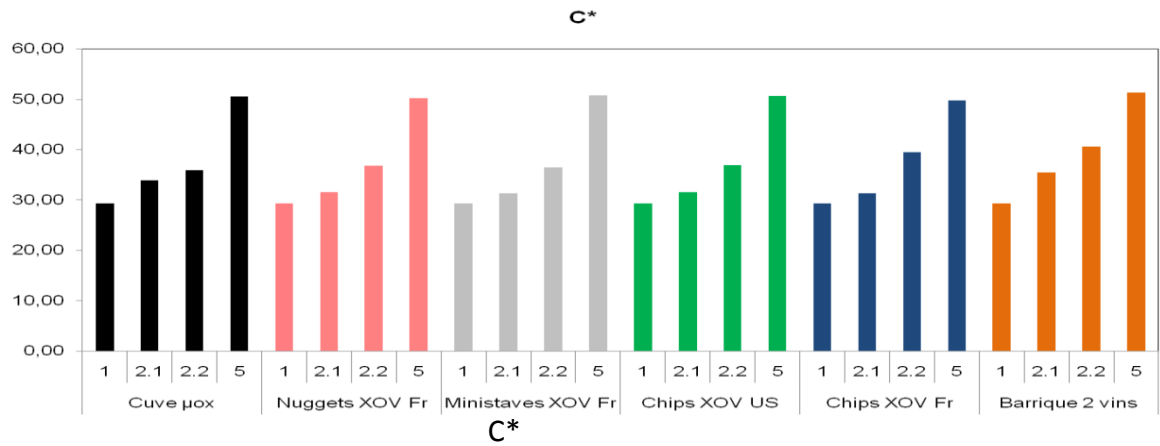


Indice d'ionisation

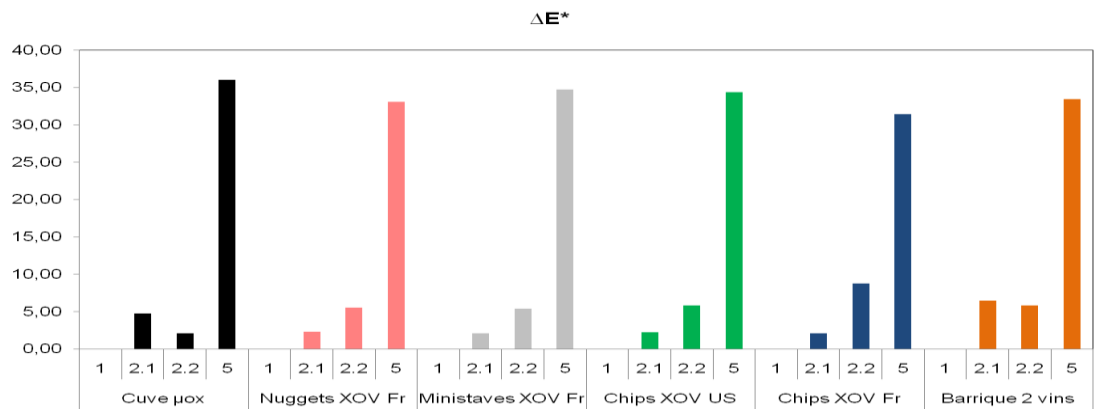
Mesures au CIElab



b*



H*



ΔE*

Suivi par modalité, de la concentration en composés volatils du bois, $\mu\text{g.L}^{-1}$

Composés volatils du bois, $\mu\text{g.L}^{-1}$	Furfural	5-méthylfurfural	Gaïacol	<i>trans</i> -Wiskylactone	<i>cis</i> -Wiskylactone	Eugénol	Syringol	Isoeugénol	4-Allylsyringol	Vanilline	Acétovanilline	Syringaldéhyde	Acétosyringone	
Cuve μox	1	11	0	3	2	21	1	12	0	1	8	54	6	23
	2.2	19	1	3	1	20	1	16	2	1	7	50	46	24
	3	10	0	3	2	20	0	18	1	1	27	59	31	19
	4	15	0,1	4	2	1	0	20	0,3	0	61	41	54	22
	5	23	0	6	13	1	1	18	0	3	12	67	19	28
Nuggets XOV Fr	1	11	0	3	2	21	1	12	0	1	8	54	6	23
	2.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	13	0	6	12	33	3	27	2	7	194	72	22	39
	4	3	0,1	8	11	13	2	29	0,3	4	139	50	87	38
	5	28	1	10	27	17	3	34	0	9	108	81	74	50
Ministaves XOV Fr	1	11	0	3	2	21	1	12	0	1	8	54	6	23
	2.2	20	13	6	7	15	2	26	2	4	146	65	49	41
	3	0	0	6	9	19	3	26	2	6	246	68	99	49
	4	37	0,3	9	10	21	3	27	0,3	4	183	56	70	43
	5	43	1	8	22	26	4	33	0	8	104	79	64	51
Chips XOV US	1	11	0	3	2	21	1	12	0	1	8	54	6	23
	2.2	7	12	7	14	93	7	32	8	12	147	64	47	40
	3	4	0	7	15	90	7	32	9	13	159	70	24	40
	4	18	0,1	10	16	85	6	30	0,2	11	183	60	52	46
	5	16	1	12	18	109	10	32	0	12	136	104	61	61
Chips XOV Fr	1	11	0	3	2	21	1	12	0	1	8	54	6	23
	2.2	6	10	6	35	68	4	28	4	8	191	68	51	42
	3	4	0	6	29	65	4	29	5	8	191	72	24	44
	4	6	0,2	9	42	56	3	28	0,4	8	246	67	40	54
	5	8	0	10	61	67	5	26	0	12	125	86	44	63
Barrique 2 vins	1	6	0	3	2	21	1	12	0	1	8	54	6	23
	2.2	50	13	4	26	61	8	17	3	6	50	51	43	26
	3	99	28	4	44	88	14	18	4	12	89	61	11	28
	4	3	0,1	7	71	119	20	22	0,7	17	131	50	62	32
	5	33	1	8	83	109	21	25	0	13	80	66	74	31

Résumé : La micro-oxygénation des vins, par la dispersion de bulles d'oxygène, est une pratique de plus en plus utilisée dans le domaine de l'œnologie. Cette technique n'est pas toujours convenablement maîtrisée par manque de connaissances scientifiques sur les paramètres régissant le transfert de l'oxygène. La recherche s'est focalisée sur l'étude des coefficients de transfert en fonction des composés du vin (CO₂, éthanol, sucrose, consommateurs d'oxygène) et des conditions opératoires (type de diffuseur, température, rapport entre hauteur et diamètre du contenant de liquide). Les résultats montrent que lors de la micro-oxygénation, le dioxyde de carbone dissous et le sucrose ont une incidence négative sur le transfert alors que la présence d'éthanol améliore le transfert. En ce qui concerne les conditions opératoires, l'augmentation de débit de gaz et l'augmentation de rapport entre la hauteur et le diamètre de la cuve de micro-oxygénation joue positivement sur le transfert d'oxygène. La surface spécifique des bulles et le coefficient de transfert de matière ont pu être dissociés pour les vins. La nature tensio-active des composés du vin semble être un élément important sur le transfert de matière. Les connaissances acquises ont été appliquées à la micro-oxygénation au cours de deux étapes de l'élaboration des vins : la fermentation alcoolique avec la maîtrise de l'apport d'oxygène et la simulation de la technique d'élevage en barrique par micro-oxygénation couplée à l'ajout de copeaux de bois. Une nouvelle approche concerne l'étude d'un contacteur membranaire qui permet le transfert d'oxygène par diffusion.

Mots clés : Micro-oxygénation, oxygène, vin, solubilité, transfert gaz-liquide, coefficient volumique de transfert, aire interfaciale volumique, coefficient de transfert de matière, fermentation alcoolique, dioxyde de carbone, copeaux de bois, contacteur membranaire

Abstract: Micro-oxygenation of the wines, by the dispersion of oxygen bubbles, is a practice increasingly used in oenology. This technique is not always suitably controlled for lack of scientific knowledge on the parameters governing the transfer of oxygen. Research was focused on the study of transfer coefficients in function of wine components (CO₂, ethanol, sucrose, consuming oxygen) and of operating conditions (type of diffuser, temperature, relationship between height and diameter of the container of liquid). The results show that during micro-oxygenation, the dissolved carbon dioxide and the sucrose have a negative incidence on the transfer whereas the presence of ethanol improves the transfer. As operating conditions are concerned, the increase in gas output and the increase in micro-oxygenation tank height/diameter ratio positively influence oxygen transfer. For wines, the specific surface of the bubbles and the mass transfer coefficient could be dissociated. The surfactant nature of wine components seems to be the most important factor in mass transfer. The knowledge so acquired was applied to micro-oxygenation during two stages of wine making: alcoholic fermentation with the oxygen yield control and the simulation of ageing technique in barrels coupled with the wood chips addition. A new approach relates to the study of a membrane contactor application allowing the oxygen transfer by diffusion.

Key words: Micro-oxygenation, oxygen, wine, solubility, gas-liquid transfer, volumetric transfer coefficient, interfacial area, mass transfer coefficient, alcoholic fermentation, carbon dioxide, wood chips, membrane contactor